



Universidad
Carlos III de Madrid

**UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID ESCUELA
POLITÉCNICA SUPERIOR**

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química

**INGENIERÍA TÉCNICA INDUSTRIAL MECÁNICA
PROYECTO FIN DE CARRERA**

**DESARROLLO DE UN MATERIAL ABSORBENTE DE
RADIACIONES ELECTROMAGNÉTICAS EN EL
ESPECTRO DE [0-18GHz]**

Autor: Álvaro Botrán Díaz

Tutor: Javier Pozuleo de Diego

Leganés, Mayo 2015

Título: Desarrollo de un material absorbente de radiaciones electromagnéticas en el espectro de [0-18GHz]

Autor: Álvaro Botrán Díaz

Director: Javier Pozuelo de Diego

EL TRIBUNAL

Presidente: Juan Carlos Cabanelas Valcárcel

Vocal: Marta González Sánchez

Secretario: Antonio Aznar Jiménez

Realizado el acto de defensa y lectura del Proyecto Fin de Carrera el día _29_ de _Mayo_ de _2015_ en Leganés, en la Escuela Politécnica Superior de la Universidad Carlos III de Madrid, acuerda otorgarle la CALIFICACIÓN de

VOCAL

SECRETARIO

PRESIDENTE

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a mi tutor Javier Pozuelo de Diego la libertad confianza y apoyo, así como su orientación y seguimiento para realizar este proyecto.

Asimismo, agradezco especialmente a mis padres y a mi hermana su ayuda y motivación, pues sin ella hubiera sido imposible realizar mis estudios, y en particular este proyecto. También quiero dar las gracias a mis amigos por su continuo apoyo, porque sin este el camino hubiera sido mucho más difícil.

Gracias a todos

Índice general

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1 Introducción	1
1.2 Objetivos	2
1.3 Estructura de la memoria	3
2. VISIÓN GLOBAL DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO (CNTs).....	4
2.1 Introducción.	4
2.2 Historia/ Descubrimiento de los CNTs.	8
2.3 Síntesis de nanotubos de carbono.	15
2.3.1 <i>Deposición por vapor químico (CVD)</i>	19
2.4 Purificación de los nanotubos de carbono.....	22
2.5 Dopado de los nanotubos de carbono.	25
2.6 Técnicas de caracterización de los CNTs.....	27
3. APANTALLAMIENTO ELECTROMAGNÉTICO (ELECTROMAGNETIC SHIELDING, SE)..	29
3.1 Blindaje o apantallamiento electromagnético con CNTs.....	29
3.2 Caracterización del apantallamiento electromagnético (SE).	32
3.2.1 <i>Conductividad eléctrica (σ)</i>	36
3.2.2 <i>Los parámetros de Scattering o S-parameters</i>	38
3.3 Introducción a los materiales RAM (Radar absorption materials).....	43

3.4 Bandas de frecuencia.	45
4. DESARROLLO DEL TRABAJO DE LABORATORIO.....	46
4.1 Materiales y medios empleados.	46
4.1.1 Definición del material de estudio.	47
4.2 Método de relleno de la matriz con CNTs.	50
4.3 Metodología del trabajo de laboratorio.	52
5. TRABAJO DE LABORATORIO MUESTRA N°1.....	53
5.1 Composición de la dispersión.	53
5.2 Filtro Muestra N°1.....	54
5.2.1 Ganancia de peso.	55
5.3 Analizador de redes Muestra N°1	56
5.3.1 Ejemplo completo con salida analizador Muestra N°1, para 4 mm de espesor..	56
5.3.2 Muestra N°1. Análisis completo de 2-10mm de espesor	58
5.4 Comentarios Muestra N°1	61
6. TRABAJO DE LABORATORIO MUESTRA N°2.....	63
6.1 Composición de la dispersión.	63
6.2 Filtro Muestra N°2.....	64
6.2.1 Ganancia de peso	64
6.3 Analizador de redes Muestra N°2	65
6.3.1 Ejemplo completo con salida analizador Muestra N°2 , para 4mm de espesor...	65
6.3.2 Muestra N°2. Análisis completo de 2-10mm de espesor	67
6.4 Comentarios Muestra N°2	70
7. PRESUPUESTO Y CONCLUSIONES DEL PROYECTO	72
7.1 Desglose del presupuesto.	72
7.2 Conclusiones del proyecto.	74
8. GLOSARIO	75
9. REFERENCIAS.....	76

Índice de figuras

<i>Figura 1 Imagen que muestra como a partir del grafeno (arriba) se pueden construir diferentes materiales grafiticos, como son, (de izquierda a derecha) fullerenos, nanotubos de carbono y grafito tridimensional</i>	<i>5</i>
<i>Figura 2 Gráfica sobre el incremento en el número de artículos publicados por las mayores revistas internacionales con la frase “carbon nanotubes” en el título. AIP/APS se refiere a las revistas del American Institute of Physics y American Physical Society respectivamente. ACS es el acrónimo de American Chemical Society, y IEEE representa al Institute of Electrical and Electronic Engineers. bajo condiciones atmosféricas. Imagen extraída de Carbon Nanotube and Grapene Device Physics [1]</i>	<i>6</i>
<i>Figura 3 Gráfica sobre patentes en Estados Unidos emitidas (issued) y patentes de aplicaciones (applications) que contienen las palabras “carbon nanotube” en el resumen. Esto sirve de indicador para mostrar el interés creciente en las aplicaciones de CNTs. bajo condiciones atmosféricas. Imagen extraída de Carbon Nanotube and Grapene Device Physics [1].</i>	<i>7</i>
<i>Figura 4 Patente dibujada por T. V. Hughes y C. R. Chambers de la técnica de catálisis a alta temperatura que favorecía el crecimiento de filamentos de fibra de carbono en</i>	

<i>una cámara de CVD bajo condiciones atmosféricas. Imagen extraída de Carbon Nanotube and Grapene Device Physics [1].</i>	9
<i>Figura 5 Primeras imágenes captadas por el TEM de lo que se aprecia ser CNT's multicapa. Adaptado desde el artículo de 1952 de Radushkevitch y Lukyanovich [3]. Imagen extraída de Carbon Nanotube and Grapene Device Physics [1].</i>	10
<i>Figura 6 Modelo de crecimiento de fibras enrolladas, propuesto por el científico americano Roger Bacon en el año 1960. Imagen extraída de Carbon Nanotube and Grapene Device Physics [1].</i>	12
<i>Figura 7 Fullerenos C60. Las bolas (esferas) representan los átomos de carbono, y los palos (líneas) representan los enlaces entre átomos.</i>	14
<i>Figura 8 Mecanismo de crecimiento postulado por Barker et. al. Sobre la formación de filamentos de carbono (C) a partir de acetileno (C₂H₂) en una partícula metálica (M). Imagen obtenida del artículo Science and Technology of the Twenty-First Century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes [14].</i>	17
<i>Figura 9 Esquema del mecanismo de crecimiento de nanotubos basado en el crecimiento de filamentos a partir de la pirólisis de benceno sobre partículas catalizadoras. Imagen obtenida del artículo Science and Technology of the Twenty-First Century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes [14].</i>	18
<i>Figura 10 Representación del modelo de crecimiento basado en el sistema C₂H₂ / Fe-Pt. Imagen obtenida del artículo Science and Technology of the Twenty-First Century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes [14].</i>	18
<i>Figura 11 Esquema del proceso CVD empleado en el crecimiento de nanotubos. Se muestra el reactor que contiene el sustrato así como la entrada de gases que servirán como fuente de carbono en el proceso.</i>	19
<i>Figura 12 Instantánea tomada del horno del reactor donde ocurre el CVD: (a) vista exterior, sellada; (b) vista del tubo de cuarzo donde ocurre la reacción.</i>	20
<i>Figura 13 Imágenes de un microscopio electrónico de barrido de SWNTs mediante el método de CVD. (a) redes de nanotubos distribuidos aleatoriamente; (b) bosque de CNTs verticales; (c) alineamiento horizontal de nanotubos. Imagen extraída de Carbon Nanotube and Grapene Device Physics [1].</i>	21

Figura 14. Imágenes TEM de CNTs: (a) partículas metálicas residuales en CNTs (círculos rojos); (b) se observan algunas puntas abiertas producto de la purificación (flechas rojas); (c) nanotubos de carbono purificados; (d) imagen a alta resolución de un nanotubos de carbono purificado, en ella se muestran las paredes y el borde final del nanotubo. Imagen obtenida de la website http://www.sciencedirect.com	22
Figura 15 Imágenes de CNTs purificados y dopados: (a) imagen SEM de nanotubos de carbono purificados; (b) imagen TEM de la misma muestra; (c) imagen TEM de una nanopartícula de paladio introducida dentro de un nanotubo dopado; (d) imagen TEM de una nanopartícula de vanadio dentro de un nanotubo dopado. Imagen obtenida de la website http://www.sciencedirect.com	24
Figura 16. Imagen HRTEM de un nanotubo dopado con nitrógeno (N-doped) sinterizado a 800°C. La flecha señala las interacciones dentro del nanotubo y las capas desordenadas están marcadas con un círculo. Imagen obtenida de la website http://www.sciencedirect.com	25
Figura 17 Imagen de una hoja de Nogal Negro tomada por un microscopio electrónico de barrido (SEM). La protuberancia en el centro está a poco más de 50 micras de altura.	28
Figura 18 Múltiples ejemplos de apantallamientos en cables. De arriba hacia abajo: cable apantallado con blindaje trenzado; con blindaje en espiral; con blindaje laminado recto en forma de tubo; con blindaje combinado laminado y trenzado; con blindaje combinado laminado, trenzado y espiral.	31
Figura 19 Esquema del proceso del apantallamiento electromagnético a través de una superficie.	32
Figura 20 Conductividad de la muestra N°1 en función de la Frecuencia.....	37
Figura 21 Esquemático de la instrumentación del equipo para la evaluación de SE de los materiales compuestos.	38
Figura 22 Esquema de la medición de 2 puertos del analizador de redes.	39
Figura 23 Imagen de analizador de redes estándar.	42
Figura 24 Imagen Material ECOSORB, material RAM.	44

<i>Figura 25 Bandas de Frecuencias y aplicaciones características.</i>	<i>45</i>
<i>Figura 26 Imagen fieltro de lana industrial.</i>	<i>49</i>
<i>Figura 27 Imagen de cubeta de ultrasonidos, utilizada para homogenizar la dispersión de CNTs.</i>	<i>50</i>
<i>Figura 28 Resultados del analizador de redes para la muestra N°1 con 4 mm espesor. .</i>	<i>56</i>
<i>Figura 29 Resultados (SE) para la muestra N°1 con 4 mm de espesor.</i>	<i>57</i>
<i>Figura 30 Resultados (SEA) para la muestra N°1, espesores de 2-10mm.....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 31 Resultados (SER) para la muestra N°1, espesores de 2-10 mm.....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 32 Conductividad eléctrica de la Muestra N°1, en función de la frecuencia.</i>	<i>60</i>
<i>Figura 33 Resultados (SEA) y (SER) para la muestra N°1, espesores de 2-10 mr.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 34 Resultados del analizador de redes para la muestra N°2, con 4 mm de espesor.</i>	<i>65</i>
<i>Figura 35 Resultados (SE) para la muestra N°2 con 4mm de espesor</i>	<i>66</i>
<i>Figura 36 Resultados (SEA) para la muestra N°2, espesores de 2-10mm.....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 37 Resultados (SER) para la muestra N°2, espesores de 2-10 mm.....</i>	<i>68</i>
<i>Figura 38 Conductividad eléctrica Muestra N°2, en función de la frecuencia.</i>	<i>69</i>
<i>Figura 39 SEE; Apantallamiento específico [dB/densidad del fieltro]</i>	<i>71</i>

Índice de tablas

<i>Tabla 1 Composición de la dispersión Muestra N°1</i>	54
<i>Tabla 2 Pesos del fieltro de la Muestra N°1</i>	54
<i>Tabla 3 Tabla del aumento progresivo del peso de la Muestra N°1, debido a la acumulación de CNTs</i>	55
<i>Tabla 4 Pesos del fieltro de la Muestra N°2</i>	64
<i>Tabla 5 Tabla del aumento progresivo del peso de la Muestra N°2, debido a la acumulación de CNTs</i>	64
<i>Tabla 6 Desglose del presupuesto del proyecto</i>	73

Capítulo 1

Introducción y objetivos

1.1 Introducción

La interferencia electromagnética (EMI), continúa siendo una preocupación grave en la sociedad. El apantallamiento o blindaje de las EMI es necesario para proteger el área de trabajo y el medio ambiente de la radiación procedente de los ordenadores y de los equipos de telecomunicaciones, así como para la protección de circuitos sensibles que podrían ser dañados por estos.

Un dispositivo electromagnético se considera compatible con su medio ambiente cuando sus emisiones no interfieran con otros dispositivos, y no se ve afectado por las emisiones externas. Estas interferencias electromagnéticas pueden ser minimizadas en muchos casos con el diseño del circuito, o también mediante el uso de filtros apantallantes. En este proyecto se busca dar solución a este tipo de problema mediante un material de blindaje que proteja de estas interferencias.

1.2 Objetivos

El objetivo fundamental del proyecto es el conseguir un material RAM (Radar absorption material) o material de apantallamiento electromagnético mediante absorción, de cerca de 10dB. Valor mínimo necesario para aplicaciones comerciales. Este material tendrá que cumplir las propiedades físicas requeridas para este tipo de aplicaciones, como son: alta resistencia física, bajo peso, buena resistencia a la intemperie, buena flexibilidad, espesor mínimo y bajo costo.

Este material se generará, mediante la adición de nanotubos de carbono (CNTs) sobre en un fieltro de lana.

El objetivo secundario de este proyecto, es adquirir conocimiento sobre los CNTs, dado que son una materia prima con muchas aplicaciones en la actualidad. Se estudiará su origen, su historia... Para entender como han ido evolucionando y el potencial de estos CNTs en las nuevas tecnologías. Se documentarán sus métodos de síntesis, y sus diferentes métodos para garantizar propiedades de trabajo óptimas.

1.3 Estructura de la memoria

Para facilitar la lectura de la memoria, se incluye a continuación un breve resumen de cada capítulo.

Este primer capítulo consta de la introducción y los principales objetivos del proyecto.

El segundo capítulo continúa con una introducción a la historia, síntesis, purificación, dopado y técnicas de caracterización de los CNTs para entender de dónde vienen y sus posibilidades.

El tercer capítulo es la columna vertebral del proyecto, consta de la introducción de los CNTs al apantallamiento electromagnético, el desarrollo teórico, la caracterización y forma de medida de los diferentes métodos de apantallamiento electromagnético.

En el cuarto capítulo se expone el trabajo seguido en el laboratorio para la elaboración del material buscado. Metodología y medios utilizados para la obtención de este.

Los capítulos quinto y sexto son el desarrollo y los resultados obtenidos de las dos muestras elaboradas y analizadas hasta conseguir las propiedades buscadas.

Por último, en el sexto capítulo, se exponen el presupuesto del proyecto y las conclusiones obtenidas de este.

Capítulo 2

Visión global de los nanotubos de carbono (CNTs)

2.1 Introducción.

Nuevas formas cristalinas de carbono han sido descubiertas recientemente, en las últimas décadas, de manera experimental. Estas formas cristalinas más recientes incluyen fullerenos, nanotubos de carbono (CNTs) y el grafeno, mostrados todos en la (Figura 1). Las nuevas formas de carbono tienen propiedades muy interesantes y distintas en comparación con las formas más antiguas de carbono, como son el grafito o el diamante.

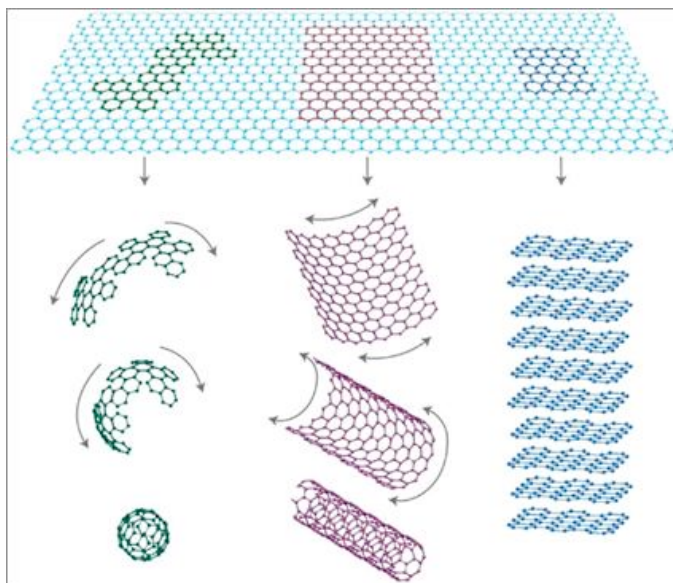


Figura 1 Imagen que muestra como a partir del grafeno (arriba) se pueden construir diferentes materiales gráfiticos, como son, (de izquierda a derecha) fullerenos, nanotubos de carbono y grafito tridimensional

En particular, tienen en común una red hexagonal o la distribución de los átomos de carbono. Además, los nanotubos de carbono y el grafeno ocupan una cantidad de espacio muy reducido en comparación con sus hermanos, por lo que se les conoce como nanomateriales. Para dar una idea comparativa (orden de magnitud) del tamaño promedio de estos nanomateriales, los nanotubos de carbono son aproximadamente 10.000 veces más finos que el cabello humano, y el grafeno es aproximadamente 300.000 veces más delgado que una hoja de papel. El diámetro típico de los nanotubos de carbono oscila entre 1 y 100 nm, y el grafeno tiene el espesor de una sola capa atómica ($\sim 3,4\text{\AA}$).

En este proyecto el foco se centrará sobre los nanotubos de carbono. Esto se debe a que los nanotubos de carbono se han estudiado activamente desde 1991, ofreciendo una mayor cantidad de conocimiento en comparación con el grafeno, que hasta 2005 ha tenido poco impacto [1].

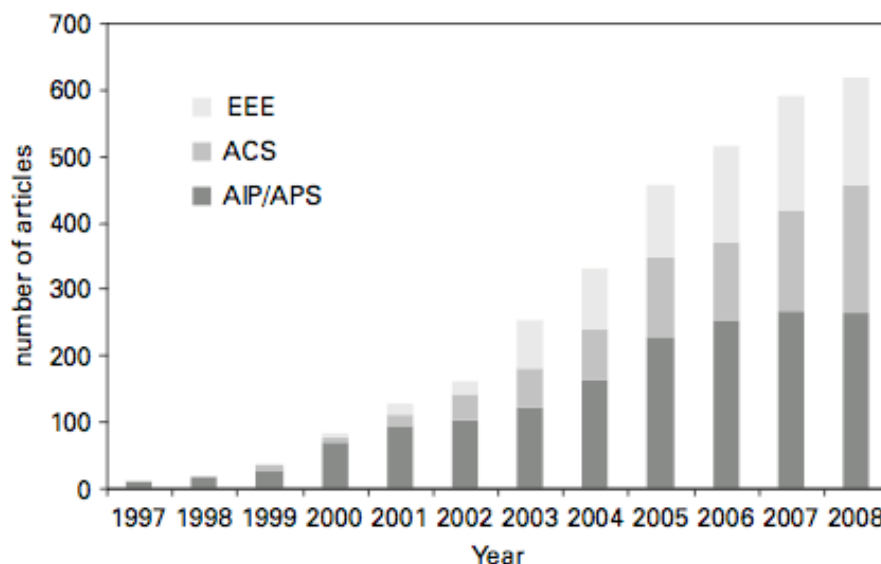


Figura 2 Gráfica sobre el incremento en el número de artículos publicados por las mayores revistas internacionales con la frase “carbon nanotubes” en el título. AIP/APS se refiere a las revistas del American Institute of Physics y American Physical Society respectivamente. ACS es el acrónimo de American Chemical Society, y IEEE representa al Institute of Electrical and Electronic Engineers. bajo condiciones atmosféricas. Imagen extraída de Carbon Nanotube and Graphene Device Physics [1]

El número de artículos relacionados que se publican en las revistas internacionales ha ido aumentando año tras año como puede verse en la (Figura 2), en la que se muestra el incremento en el número de artículos publicados desde el año 1997 hasta el año 2008 inclusive, para tres de las más importantes revistas internacionales. El incremento de estos estudios ha traído consigo un conocimiento más completo de los nanotubos. En consecuencia, se han ido conociendo diversas aplicaciones para los nanotubos. La (Figura 3) muestra un gráfico con el número de patentes publicadas en los Estados Unidos hasta el año 2008.

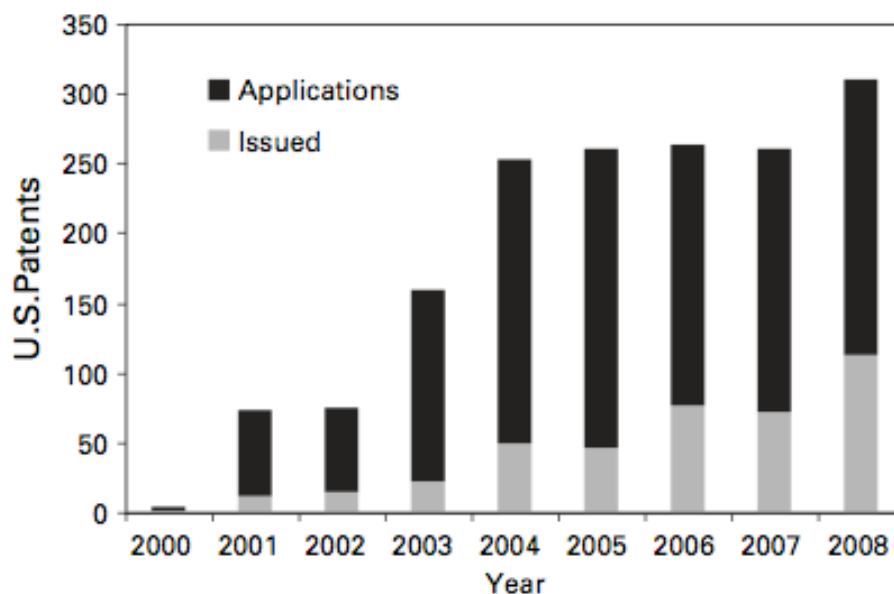


Figura 3 Gráfica sobre patentes en Estados Unidos emitidas (issued) y patentes de aplicaciones (applications) que contienen las palabras “carbon nanotube” en el resumen. Esto sirve de indicador para mostrar el interés creciente en las aplicaciones de CNTs. bajo condiciones atmosféricas. Imagen extraída de Carbon Nanotube and Grapene Device Physics [1].

En este punto se presentará una perspectiva histórica sobre los nanotubos de carbono y un breve análisis de la síntesis y la caracterización de los mismos a fin de comprender como pueden fabricarse y determinar sus cualidades.

2.2 Historia/ Descubrimiento de los CNTs.

Lo primero que se debe saber sobre el descubrimiento de los CNTs es que este se produjo de manera accidental. La producción de nanotubos ha existido a lo largo de la historia manteniéndose este proceso inadvertido a lo largo de los años. No fue hasta el siglo XX cuando se descubrieron filamentos de carbono, que posteriormente, y con la evolución de la tecnología, se catalogaron como nanotubos de carbono. Oficialmente, se reconoce a Sumio Iijima el descubrimiento de los nanotubos de carbono. En este apartado se hará un recorrido por toda la historia de los nanotubos, desde las primeras patentes que se publicaron hasta hoy en día.

La primera patente que se emitió fue en el año 1889, cuando dos científicos británicos documentaron en detalle la síntesis de filamentos de fibra de carbono obtenidos mediante el método de la deposición por vapor químico o CVD. La primera página de esta patente está mostrada en la (Figura 4). Esta patente de CVD ha sido el método más utilizado para la síntesis de nanofibras y nanotubos desde su publicación hasta incluso después de un siglo de investigación con materiales de carbono. Consistía principalmente en la utilización de hierro para la catalización de la descomposición de una mezcla de gases mezcla de hidrogeno e hidrocarburos (metano y etileno principalmente). Algunos de estos esquemas (tomaremos como referencia las marcas incluidas en la (Figura 4) incluían una salida de gases (señalada como k) que servía para evacuar cualquier humedad o vapor de la cámara, además de una entrada de gases (c) que permitía el movimiento de los gases a través de una pequeña apertura (bx) para su consiguiente síntesis del carbono a altas temperaturas. Las fibras de carbono crecían en el fondo y sobre las paredes de la cámara de hierro y llegaban a una altura de 5 pulgadas. Además se disponía de una especie de arcilla (f/h) que se usaba para atrapar los gases producidos después de la síntesis [1]. Al principio no se reconoció el papel del hierro como catalizador en la patente. Hoy en día sabemos que el hierro es particularmente eficiente

en la catálisis de filamentos de carbono utilizando metano. Este proceso es, en esencia, el que se sigue usando hoy en día en la síntesis básica de nanotubos de carbono por medio de CVD.

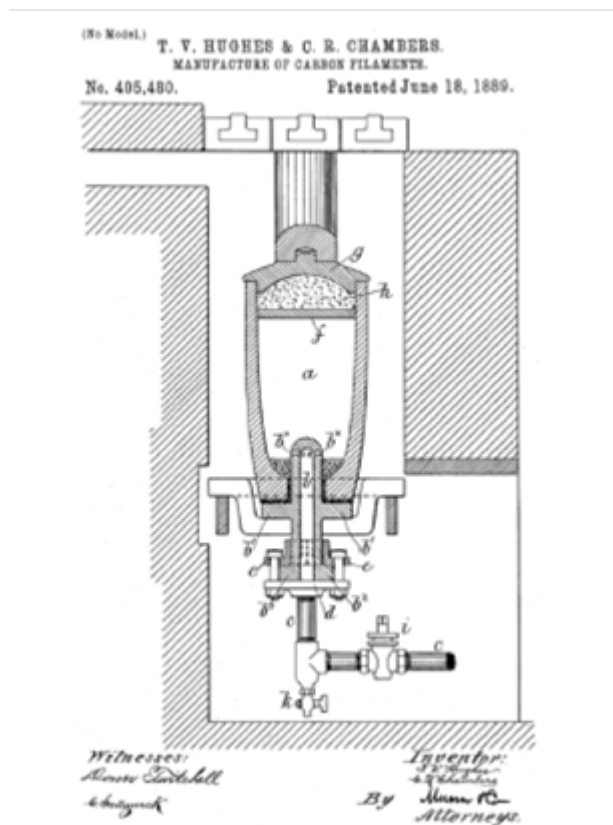


Figura 4 Patente dibujada por T. V. Hughes y C. R. Chambers de la técnica de catálisis a alta temperatura que favorecía el crecimiento de filamentos de fibra de carbono en una cámara de CVD bajo condiciones atmosféricas. Imagen extraída de Carbon Nanotube and Grapene Device Physics [1].

En 1952, y gracias a que en la década de los años 30 se desarrolló el microscopio electrónico de transmisión, que permitía una amplificación de los objetos en torno a un millón de veces, correspondiente a una resolución subnanométrica. Los científicos rusos L.V. Radushkevitch y V. M. Lukyanovich publicaron imágenes de estructuras de filamento de carbono sintetizado a partir de la descomposición de monóxido de carbono con un catalizador de hierro en un rango de temperaturas de 400-700°C [2]. Se cree que las imágenes del TEM (Figura 5) son las primeras en mostrar lo que se conoce como un

nanotubo de carbono multicapas, o de pared múltiple (MWNT). Los nanotubos multicapas presentan unos diámetros de 50 nm (superior) y 100 nm (inferior). Reconocieron las propiedades catalizadoras del hierro en la facilitación del crecimiento de carbono tubular, y también discutieron sobre la formación inicial de carburo de hierro en la base de los tubos seguido por el posterior crecimiento de filamentos de carbono, teoría que es aceptada hoy en día.

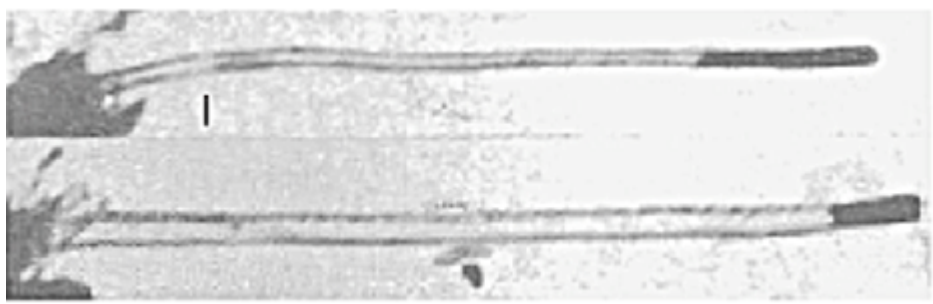


Figura 5 Primeras imágenes captadas por el TEM de lo que se aprecia ser CNT's multicapa. Adaptado desde el artículo de 1952 de Radushkevich y Lukyanovich [3]. Imagen extraída de Carbon Nanotube and Graphene Device Physics [1].

De manera independiente al artículo ruso, investigadores británicos publicaron imágenes en el año 1953 de filamentos de carbono, similares a los aportados por los rusos, resultantes de la descomposición térmica de monóxido de carbono en presencia de hierro como catalizador a una temperatura en torno a los 450°C [3]. Su trabajo se debió a la necesidad de entender la degradación que sufrían los ladrillos en los altos hornos. Descubrieron que se depositaba sobre la superficie de los ladrillos filamentos de carbono y carbono amorfo, siendo esto indeseado ya que se compromete la integridad de los ladrillos, provocando un grave problema de fiabilidad. Además, especularon con la posibilidad de acumulación de filamentos de carbono en chimeneas domésticas, debido a que en estas ocurre un proceso similar al que ocurre en los altos hornos.

Posteriormente L. J. E. Hofer, E. Sterling y J. T. McCartney trabajaron en la sustitución del hierro por cobalto y níquel como agente catalizador. En 1955 publicaron

un artículo en el que se narraba el éxito obtenido sintetizando filamentos de carbono a partir de monóxido de carbono usando catalizadores de cobalto y níquel [4].

Hasta ahora se habían producido avances en cuanto a morfología y a propiedades de las nanofibras, pero aún no se había conseguido darle un uso práctico, un uso industrial. Fue en la década de los sesenta cuando por fin se empezó a vislumbrar un uso práctico de ellas. En el año 1960 se dio a conocer el trabajo del científico americano Roger Bacon, el cual, mientras estudiaba las propiedades del grafito en un horno de descarga de arco bajo extremas condiciones (cerca de su punto triple, a una temperatura aproximada de 3900 K y a una presión aproximada de 92 atm) [5] descubrió la formación de nanofibras de carbono con algunas diferencias en la morfología de estas con respecto a las anteriormente observadas. Las imágenes TEM mostraron las nanofibras de carbono dispuestas en un rollo cilíndrico concéntrico, similar a los nanotubos multicapa pero con una longitud dependiente del diámetro que oscilaba en torno a 5 micrómetros, llevando a Roger Bacon a proponer un modelo de crecimiento de las fibras enrollado [7] (Figura 6).

Posteriormente, el trabajo realizado por otros ha demostrado que las nanofibras pueden tener una morfología similar a una pila de conos (o a una pila de copas de papel) [8], morfología similar a la propuesta por Bacon. Roger Bacon fue capaz de optimizar las condiciones de crecimiento para obtener fibras de carbono de alto rendimiento policristalino con excelentes propiedades mecánicas (Módulo de Young 700 GPa, y una resistencia a tracción 20 GPa). Propiedades estas, notablemente superiores a las del acero (Módulo de Young ~200 GPa, y una resistencia a tracción ~1-2 GPa).

La siguiente década significó grandes avances en la comercialización de tecnología de fibras de carbono. Por ejemplo, en torno a 1970, se publicaron una serie de artículos que discutían sobre las nuevas aplicaciones emergentes de la fibra de carbono. Las nuevas aplicaciones se fundamentaban principalmente en las grandes propiedades mecánicas (resistencia, rigidez, ligereza) y en las propiedades a altas temperaturas para la fabricación de materiales compuestos. La fabricación de filamentos de carbono se convirtió en un gran negocio con ramificaciones comerciales. Para aprovechar su

potencial comercial, gran parte del posterior desarrollo de los próximos decenios se centraron en rebajar los costes de fabricación, obteniendo un mayor volumen de producción.



Figura 6 Modelo de crecimiento de fibras enrolladas, propuesto por el científico americano Roger Bacon en el año 1960. Imagen extraída de Carbon Nanotube and Graphene Device Physics [1].

Morinubo Endo, después de graduarse en Japón, empezó a trabajar en diferentes maneras para reducir el coste de síntesis de las fibras de carbono. Durante esta década se habían desarrollado una gran variedad de técnicas de fabricación debido al crecimiento de la comercialización. En Francia, como profesor adjunto, estudió el crecimiento de las fibras de carbono a partir de un sustrato, basado en la descomposición térmica de un gas mezcla de benceno e hidrógeno, cuando por casualidad observó el nacimiento de CNT de pared simple y de pared múltiple. Esto fue un total redescubrimiento de los tubos de carbono hueco (lo que ahora conocemos como CNTs), ya que lo que se buscaba en el estudio era acelerar la limpieza del sustrato para su posterior reutilización a fin de aumentar el rendimiento del sistema CVD. Endo quería reducir el tiempo empleado en la limpieza del sustrato (que normalmente requería en torno a dos días y medio) para así poder realizar un mayor número de experimentos. Simplemente usaban papel de lija para limpiar el sustrato ennegrecido, después descubrió el crecimiento (a 1100°C) de tubos de

carbono hueco [6]. Tras este descubrimiento, Endo y sus colaboradores realizaron estudios detallando el papel del hierro como catalizador de la estructura cristalina de los tubos de carbono hueco y sus largas paredes concéntricas. Los CNTs de pared simple levantaron la curiosidad del grupo durante un leve periodo de tiempo, aunque finalmente pasó a un segundo plano ya que por entonces el trabajo se centraba en el estudio de la fibra de carbono y su aplicación a diversas industrias que empleaban materiales compuestos.

El año 1985 supuso una gran revolución debido al descubrimiento del carbono C_{60} (también llamado buckyball o Buckminster fullerence en homenaje a Richard Muckminster “Bucky” Fuller, famoso arquitecto americano por sus cúpulas geodésicas) por Kroto, Curl, Smalley y otros compañeros de trabajo de la Universidad de Rice en Texas [7]. Este descubrimiento fue totalmente fortuito ya que se estaban llevando a cabo experimentos simulando las condiciones de la nucleación del carbono en la formación de estrellas gigantes (mucho más grandes que el Sol). Durante el transcurso de estos experimentos se observó el C_{60} con una estructura de icosaedro trucado, similar a la de un balón de futbol, configurado por 20 hexágonos y 12 pentágonos [8] (Figura 7).

En el Otoño de 1990 Kroto incorpora en su equipo a Sumio Iijima (científico japonés experto en microscopía electrónica que trabajaba en los laboratorios del NEC con una larga trayectoria en la investigación del carbono). Inmediatamente Iijima dirigió sus experimentos hacia el estudio del crecimiento de las buckyballs usando el método de descarga de arco, común en la síntesis de fullerenos. Pasado un año observó la aparición de estructuras de carbono huecas alargadas en el hollín del carbono que eran nanotubos de carbono multicapas o MWNTs, incluyendo un nanotubo de pared doble donde las paredes se podían diferenciar claramente [9].

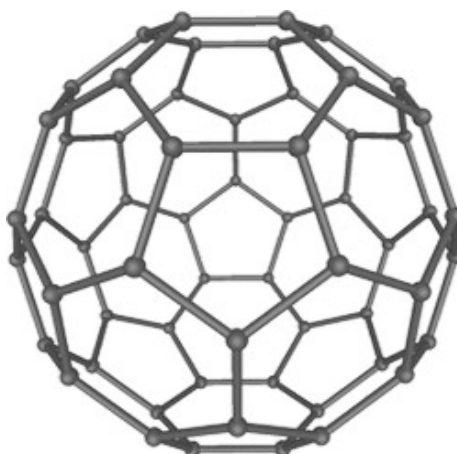


Figura 7 Fullereno C60. Las bolas (esferas) representan los átomos de carbono, y los palos (líneas) representan los enlaces entre átomos.

Este descubrimiento enseguida tuvo un alto impacto en la comunidad científica, debido en parte a su difusión en revistas. De ahí que muchos más científicos se introdujeran en el campo del estudio de CNTs, comenzando a obtenerse estudios sobre sus propiedades eléctricas entre otras. En 1992 términos como *zigzag*, *armchair*, y *quiral* se habían introducido para caracterizar a los nanotubos de pared simple. Además, se podía determinar si los nanotubos eran eléctricamente metálicos o semiconductores dependiendo del diámetro y la quiralidad. El estudio se centro en los nanotubos de pared simple, pues su estudio es más asequible que en los nanotubos multicapa.

El redescubrimiento de los nanotubos de pared simple y la posterior confirmación de sus propiedades eléctricas, ópticas, mecánicas, etc., han traído consigo el numeroso estudio de estas pequeñas estructuras para su aplicación en una amplia variedad de campos. Aplicaciones como son, por ejemplo, su aplicación como semiconductores en la industria, además de otras aplicaciones relacionadas con sensores biológicos, químicos o físicos, depósitos de hidrógeno o en composites [10].

Además, se ha abierto otra rama de investigación centrada en el grafeno, material bidimensional formado por átomos de carbono afinados en un único plano atómico con forma de panal de abeja [11]. El estudio básico del grafeno se comenzó en torno a 1948, aunque no ha sido hasta la entrada de este nuevo siglo cuando se retomaron dichos

estudios, provocando el “boom” de dicho material. Tal es el nivel de estudio del grafeno que en el año 2010 se otorgó a los científicos Andre Geim y Konstantin Novoselov el Premio Nobel de Física por sus revolucionarios descubrimientos acerca de dicho material [12].

El estudio de los CNTs lleva recorrido un largo camino, desde la primera patente emitida en el año 1889, el estudio realizado por los rusos Lukyanovich y Raduskevich, el trabajo de Roger Bacon publicado en 1960, la década de los 70 en la que irrumpió el trabajo del japonés Morinobu Endo, y los posteriores trabajos a partir de 1985 de personas como Kroto e Iijima han supuesto la historia de los CNTs.

2.3 Síntesis de nanotubos de carbono.

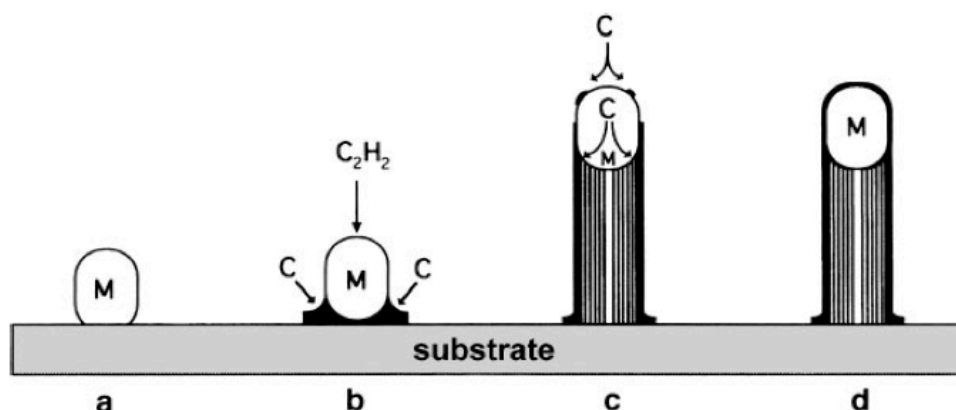
El número de publicaciones sobre síntesis de nanotubos aumenta año tras año, aunque es bien cierto que hay muchos retos que todavía necesitan ser abordados. Uno de ellos es conseguir producir SWCNT y MWCNT a gran escala y con un bajo coste de producción. Otro de estos retos consistiría en conseguir controlar el crecimiento de los nanotubos en términos de deposición selectiva, controlando la orientación y preseleccionando sus propiedades metálicas o semiconductoras. En el presente, es posible emplear algunos procesos de post-síntesis a algunos tipos de CNTs para lograr una distribución más compacta que conlleven propiedades más uniformes.

Nuestro conocimiento sobre el crecimiento de los CNTs ha ido evolucionando rápidamente, pero todavía no sabemos explicar la mayoría de los aspectos observados durante el crecimiento y los resultados experimentales. Los principales métodos de síntesis de CNTs esencialmente requieren de la descomposición térmica o pirolítica de una fuente de carbono apropiada, como pueden ser hidrocarburos (etano, metano) o el

monóxido de carbono (CO). Además, sabemos que son procesos realizados en cámaras cerradas a elevadas temperaturas y con presiones controladas y que es común emplear metales catalizadores para mejorar el rendimiento. De hecho, en algunos métodos como el CVD los metales catalizadores son necesarios para el crecimiento de nanotubos. Los principales metales empleados en la catálisis de carbono son el hierro, el cobalto y el níquel o una mezcla de estos; sin embargo un reciente estudio ha determinado un rango de metales mucho más amplio los cuales pueden participar como elementos catalíticos [1]. Las pequeñas partículas metálicas parecen servir a la nucleación de las moléculas de vapor y a reducir en la catálisis la energía de activación necesaria en la descomposición de los hidrocarburos.

Cabe señalar que, de manera general, el crecimiento de los CNTs aun hoy en día no es 100% explicable, ya que no comprendemos todo su desarrollo. En los diferentes métodos de síntesis se hablará sobre una forma u otra que tienen los carbonos de agruparse hasta obtener nanotubos. Sea como fuere los siguientes postulados se recogen como válidos para explicar el crecimiento de los nanotubos [14]:

Difusión de carbono superior a través de partículas catalíticas: Propuesto por Baker y colaboradores en el que se estipula que la descomposición de acetileno (C_2H_2) en la superficie superior del metal catalizado aporta H_2 y C_n especies. Los fragmentos de carbono posteriormente se difunden a través de las partículas catalíticas y se precipitan en el otro lado del filamento (Figura 8), a la zona más fría de la partícula, permitiendo así el crecimiento del filamento. Este proceso continuará hasta que la actividad catalítica de la partícula principal se neutraliza o las especies de carbono dejan de reaccionar con el extremo opuesto.



*Figura 8 Mecanismo de crecimiento postulado por Barker et. al. Sobre la formación de filamentos de carbono (C) a partir de acetileno (C_2H_2) en una partícula metálica (M). . Imagen obtenida del artículo *Science and Technology of the Twenty-First Century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes* [14].*

Difusión de carbono superior sobre partículas catalíticas: Propuesto conjuntamente por los grupos de Baird en 1974 y Oberlin en 1976. En este modelo el carbono se deposita sobre la superficie del metal y, posteriormente, mediante un proceso de difusión, se depositan en la superficie posterior del tubo manteniendo, como en el caso anterior, el catalizador en la parte superior (Figura 9).

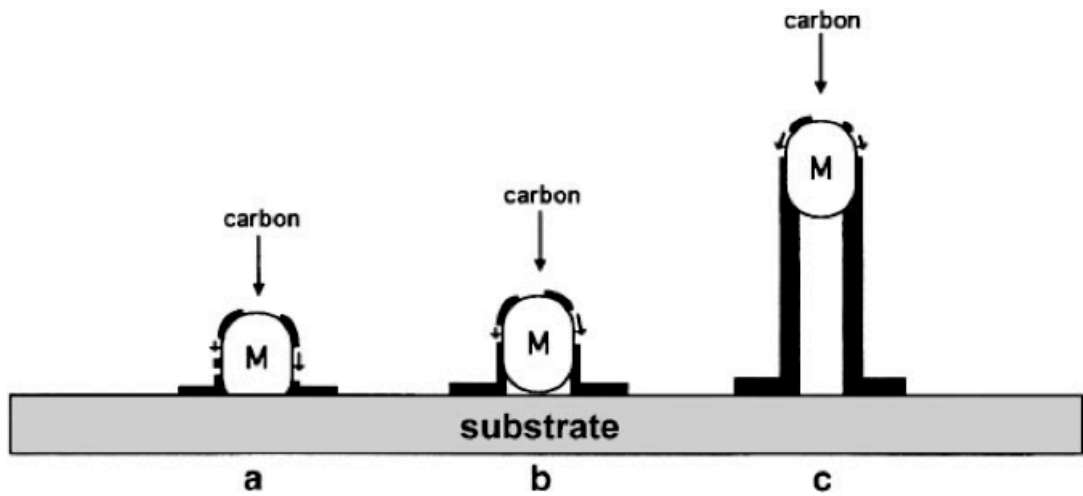


Figura 9 Esquema del mecanismo de crecimiento de nanotubos basado en el crecimiento de filamentos a partir de la pirólisis de benceno sobre partículas catalizadoras. Imagen obtenida del artículo *Science and Technology of the Twenty-First Century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes* [14].

Difusión de carbono inferior a través de partículas catalíticas: En particular, este mecanismo se basa en los experimentos pirolíticos con acetileno y sustratos Fe-Pt, en una atmósfera de gas natural realizado en un horno de acero inoxidable a elevadas temperaturas. El crecimiento de los filamentos se produce debido al movimiento de las partículas de carbono a través del catalizador por un proceso de difusión. En este modelo los tubos crecen desde sus bases en vez de crecer desde sus extremidades (Figura 10).

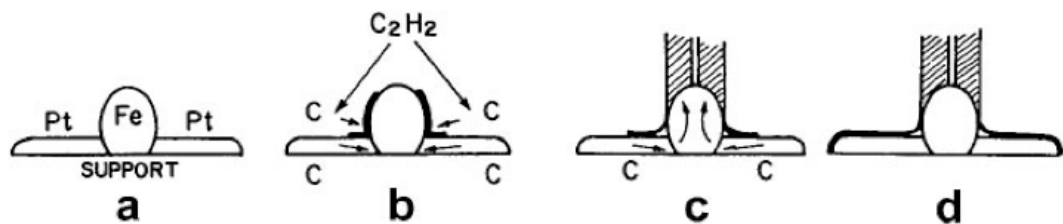


Figura 10 Representación del modelo de crecimiento basado en el sistema C_2H_2 / Fe-Pt. Imagen obtenida del artículo *Science and Technology of the Twenty-First Century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes* [14].

Los métodos descritos a continuación son los principales procesos de sinterizado de nanotubos de pared simple y múltiple, y son la deposición por vapor químico, la descarga de arco y la ablación láser. Pero en este proyecto solo nos centraremos en el método CVD. Finalmente este punto incorporará los procesos de post-sinterizado de los CNTs para mejorar su pureza.

2.3.1 Deposición por vapor químico (CVD)

La deposición por vapor químico, o CVD por sus siglas en inglés, se ha convertido en el método más importante comercialmente hablando para la fabricación y manufacturación de nanotubos [13]. La síntesis transcurre en un horno sellado a elevadas temperaturas (500 – 1000°C) (Figura 11) en donde partículas metálicas (Fe, Ni, Co) actúan como catalizadores en el proceso químico de la descomposición de vapor de una fuente de carbono (gases tales como metano, etileno, acetileno, o monóxido de carbono). Típicamente los metales son depositados uniformemente o se cargan en un sustrato, aunque de manera ocasional estos metales pueden ser insuflados junto con los gases, en cuyo caso se denominan *floating catalysts* (catalizadores flotantes) [1].

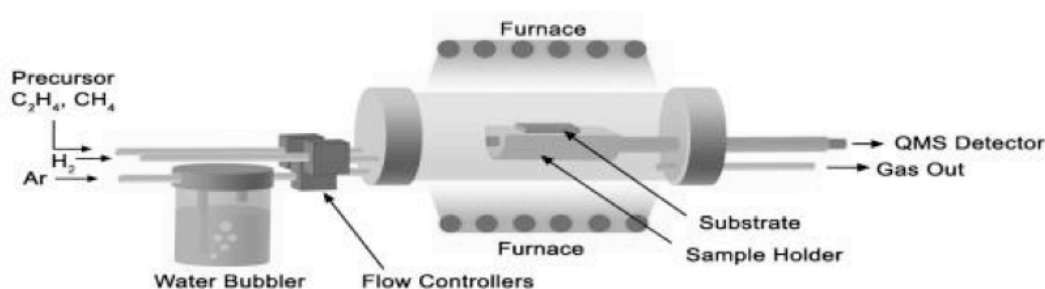


Figura 11 Esquema del proceso CVD empleado en el crecimiento de nanotubos. Se muestra el reactor que contiene el sustrato así como la entrada de gases que servirán como fuente de carbono en el proceso.

El crecimiento comienza cuando los gases se introducen en la cámara, fabricada generalmente de cuarzo resistente a altas temperaturas (Figura 12), y el carbono portado por los gases nucleares en la superficie de las partículas de metal, las cuales facilitan la disociación del carbono de los gases y catalizan los átomos de carbono liberados de manera cilíndrica originando nanotubos. Después de finalizar el crecimiento, el horno es enfriado a bajas temperaturas ($< 300^{\circ}\text{C}$) antes de la exposición de los CNTs al aire, con el objetivo de prevenir la oxidación de los mismos. Debido a las altas temperaturas las partículas catalíticas se asocian formando nanopartículas que sirven como centros de crecimiento de nanotubo; suelen estar localizadas en la base de los nanotubos o en la punta, dependiendo de cómo se hayan adherido las partículas de carbono a las mismas. En algunos casos, estas partículas se han encontrado en una posición central, esto es debido a que el carbono se ha ido extendiendo en direcciones opuestas. La distribución diametral de los nanotubos producidos está relacionada con la distribución estadística del tamaño de las partículas; y la longitud de los nanotubos depende de la duración del proceso [1]. La velocidad de crecimiento puede variar en varias órdenes de magnitud, desde algunos nanómetros por minuto a cientos de micrómetros por minuto [1]. Determinar la química de crecimiento es una materia todavía por descubrir.

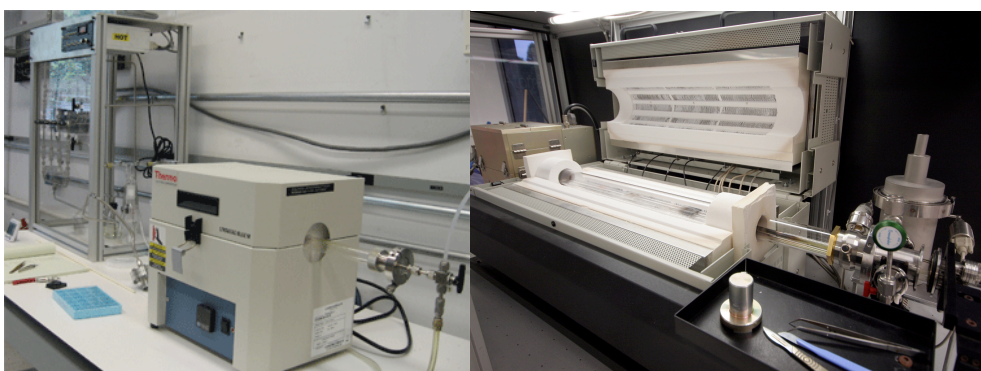


Figura 12 Instantánea tomada del horno del reactor donde ocurre el CVD: (a) vista exterior, sellada; (b) vista del tubo de cuarzo donde ocurre la reacción.

El proceso CVD es muy flexible y se puede optimizar para producir tanto nanotubos con distribución aleatoria como nanotubos alineados horizontal y verticalmente. Estas redes de nanotubos distribuidas aleatoriamente suelen ocurrir en regiones con una alta

densidad de metal catalítico disperso en el sustrato (Figura 13(a)). Para un mayor rendimiento en las condiciones de crecimiento (en un orden CNT/partículas) una dispersión densa de los catalizadores puede conducir a un alineamiento vertical de bosques de CNT debido al efecto desplazamiento de los nanotubos [1]. Alternativamente el CVD puede ser mejorado con plasma (PECVD), obteniéndose un campo eléctrico vertical, que en condiciones óptimas facilitaría el crecimiento de los bosques de nanotubos de manera perpendicular al sustrato (Figura 13(b)). Adicionalmente la energía proveniente del plasma permite disminuir la temperatura de crecimiento de los nanotubos, especialmente de los MWNTs [15]. Para un alineamiento horizontal de los nanotubos las partículas catalizadoras deben estar dispersas en “islas” o “parcelas” previamente grabadas en tiras o sustratos. Sin embargo, la alineación de la orientación es aleatoria, esto es, sin un conocimiento previo de la dirección del crecimiento obtenemos un rendimiento muy bajo para estos dispositivos previamente estampados en localizaciones específicas del sustrato [1]. Afortunadamente los nanotubos presentan una orientación perfectamente alineada en la superficie de ciertos sustratos cristalinos, tales como el cuarzo o el zafiro (Figura 13(c)) [1].

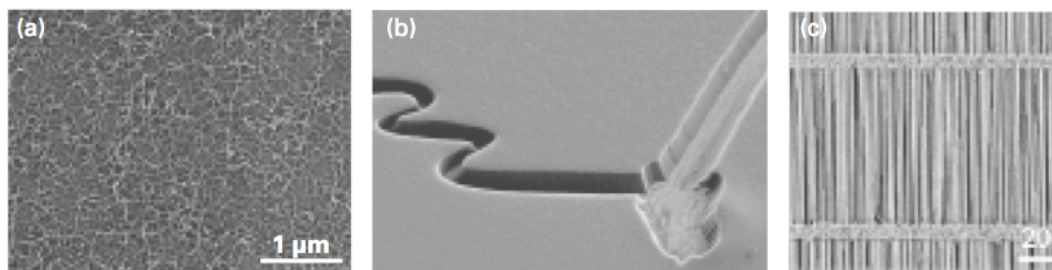


Figura 13 Imágenes de un microscopio electrónico de barrido de SWNTs mediante el método de CVD. (a) redes de nanotubos distribuidos aleatoriamente; (b) bosque de CNTs verticales; (c) alineamiento horizontal de nanotubos. Imagen extraída de Carbon Nanotube and Graphene Device Physics [1].

2.4 Purificación de los nanotubos de carbono.

A pesar de que las técnicas de síntesis para obtener nanotubos de carbono han ido mejorando con el tiempo, la formación de impurezas en los mismos, tales como partículas encapsuladas de metal, partículas de metal en los extremos del nanotubo o subproductos como el carbono amorfo o los propios fullerenos, han sido un fenómeno inevitable durante el proceso debido a que las partículas de metal son necesarias para la creación de nanotubos. Por ello existen numerosas investigaciones dedicadas a la purificación de nanotubos de carbono con el fin último de remover las impurezas que puedan modificar las propiedades físico-mecánicas de los mismos, como métodos químicos para purificar nanotubos. En este apartado se desarrollarán de manera escueta los distintos procedimientos de purificación de nanotubos.

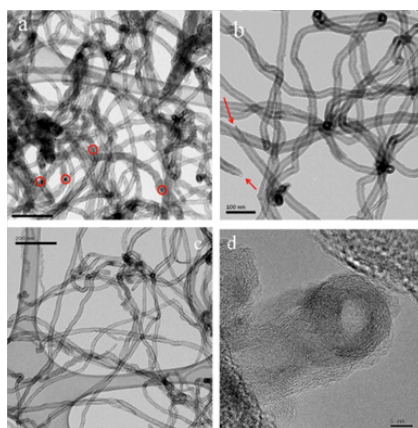


Figura 14. Imágenes TEM de CNTs: (a) partículas metálicas residuales en CNTs (círculos rojos); (b) se observan algunas puntas abiertas producto de la purificación (flechas rojas); (c) nanotubos de carbono purificados; (d) imagen a alta resolución de un nanotubos de carbono purificado, en ella se muestran las paredes y el borde final del nanotubo. Imagen obtenida de la website <http://www.sciencedirect.com>

El proceso de purificación más ampliamente extendido consiste en la inmersión del nanotubo en un ácido fuerte, el cual típicamente consiste en una disolución acuosa de ácido nítrico HNO_3 , o incluso mezclas $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$, a temperaturas moderadamente fuertes, en torno a 470°C [14] [16]. A dicha temperatura, y, bajo las condiciones dispuestas anteriormente, se produce la disolución de las partículas metálicas presentes en los nanotubos, además de una oxidación parcial del nanotubo y de otros residuos en base carbono (Figura 14). Dependiendo del tamaño de estos últimos y de las condiciones de temperatura, tiempo de tratamiento y concentración de ácido empleada, se puede producir la disolución completa del carbono amorfo junto con un leve acortamiento de la longitud de los nanotubos, con lo que viene a formarse SWCNT más cortos, de mayor pureza y con una alta funcionalización con grupos oxigenados (Figura 15).

Otra técnica de purificación es la oxidación de las impurezas y los subproductos. Este método es claramente desaconsejable puesto que más del 95% del material de partida es destruido, y los nanotubos que permanecen se vuelven más reactivos en sus extremos debido a la aparición de enlaces colgantes. Para la destrucción de dichos enlaces es necesaria una temperatura cercana a los 2800°C [14].

Recientemente se ha informado de una técnica novedosa para purificar SWCNT que implica el calentamiento por microondas en el aire seguido por tratamientos con ácido clorhídrico [14]. Este método permite la eliminación de metal residual hasta un nivel $< 0,2\%$ en peso .

La purificación magnética, método en el que los CNTs en suspensión son mezclados con nanopartículas inorgánicas (principalmente ZrO_2 o CaCO_3) en un baño ultrasónico para quitar las partículas magnéticas; la microfiltración, que consiste en la separación de partículas de SWNTs atrapando una cantidad pequeña de nanopartículas en el filtro, son otros métodos de purificación también utilizados.

Es muy importante señalar que estos métodos alteran la superficie estructural de los tubos, alterando significativamente sus propiedades en el transporte eléctrico y su respuesta mecánica. Por tanto, estos procesos de limpieza de nanotubos deberían ser todavía objeto de estudio, para conseguir una mejora de los tratamientos y evitar así la modificación de las propiedades de los CNTs.

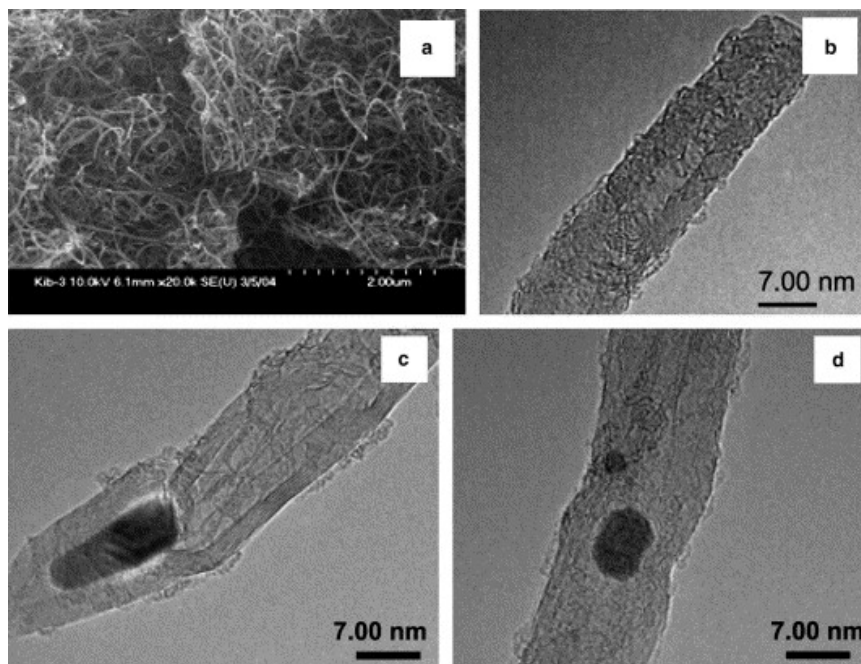


Figura 15 Imágenes de CNTs purificados y dopados: (a) imagen SEM de nanotubos de carbono purificados; (b) imagen TEM de la misma muestra; (c) imagen TEM de una nanopartícula de paladio introducida dentro de un nanotubo dopado; (d) imagen TEM de una nanopartícula de vanadio dentro de un nanotubo dopado. Imagen obtenida de la website <http://www.sciencedirect.com>

2.5 Dopado de los nanotubos de carbono.

El dopaje de CNTs se emplea con el objetivo de introducir en su estructura, de forma controlada y predeterminada, algún tipo de impureza con el fin de mejorar sus propiedades (Figura 15 y 16). Mediante el dopaje de CNTs con otros elementos como son el boro o el nitrógeno, es posible modificar sus propiedades electrónicas, químicas, mecánicas y magnéticas (Figura 16). Por ello es importante diseñar procesos controlados que sean capaces de generar grandes cantidades de nanotubos dopados mediante la descomposición química de vapor o CVD

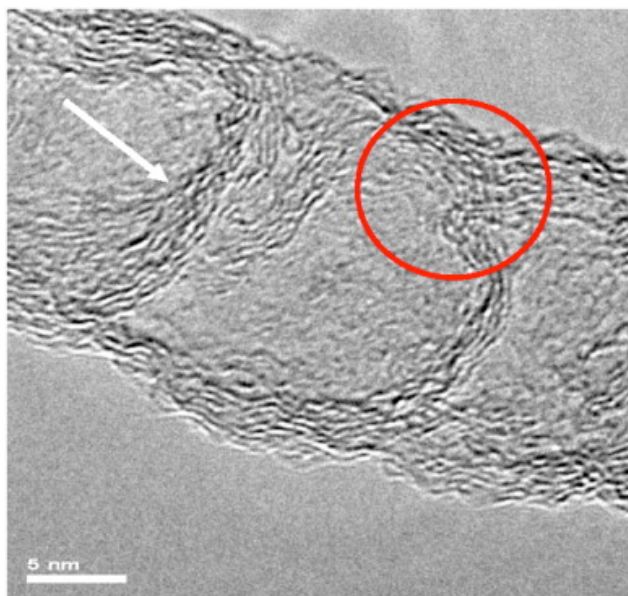


Figura 16. Imagen HRTEM de un nanotubo dopado con nitrógeno (N-doped) sinterizado a 800°C. La flecha señala las interacciones dentro del nanotubo y las capas desordenadas están marcadas con un círculo. Imagen obtenida de la website <http://www.sciencedirect.com>

Se ha demostrado que los CNTs dopados con boro, nitrógeno u otros elementos como azufre o silicio, son capaces de emitir electrones de una manera más eficiente que las contrapartes no dopadas [17]. Estos tubos debido a su alta reactividad pueden ser utilizados como sensores de gases tóxicos, inmovilizadores de proteínas y sustratos reactivos para anclar nanopartículas metálicas o semiconductoras [18].

2.6 Técnicas de caracterización de los CNTs.

La caracterización de nanotubos se encarga de determinar las dimensiones físicas de los mismos, sus cualidades estructurales, o el carácter metálico entre otras. Por ello, es necesaria la mano de expertos profesionales en el campo para determinar correctamente todas estas características. Las principales herramientas de trabajo para la determinación de nanotubos son el microscopio electrónico de barrido o SEM por sus siglas en inglés (scanning electron microscopy), el microscopio de fuerzas atómicas o AFM (atomic force microscopy), la espectroscopía Raman, y el microscopio electrónico de transmisión o TEM (transmission electron microscopy). Todas ellas comprenden un método relativamente rápido para confirmar la presencia de nanotubos y sus características, antes de cualquier procesamiento posterior. AFM, SEM proveen de una imagen obtenida mediante el escaneado del sustrato que contiene a los nanotubos [19] [20], el TEM por su parte es muy similar a estos pero requiere de una compleja preparación de la muestra. Mientras que la espectrometría Raman estudia modos de baja frecuencia y es un método óptico que explora las vibraciones de la red de los materiales en su superficie.

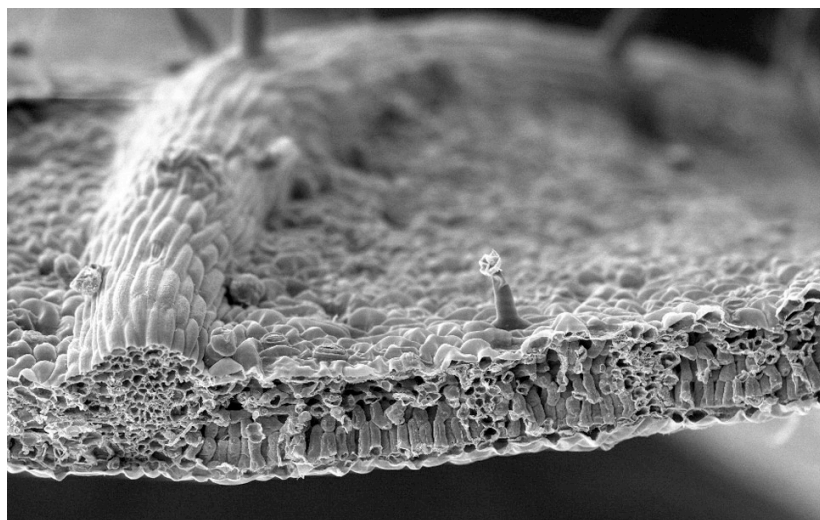


Figura 17 Imagen de una hoja de Nogal Negro tomada por un microscopio electrónico de barrido (SEM). La protuberancia en el centro está a poco más de 50 micras de altura.

AFM y SEM permiten la determinación, en una escala nanométrica, de la existencia de los nanotubos además de sus dimensiones con una precisión razonable. SEM es el método más rápido para escanear la superficie de los nanotubos (Figura 17) [21]. Como punto en contra se destaca el hecho de que para nanotubos de pared simple, cuyo diámetro sea muy pequeño (< 5 nm) no es un método fiable, para ello es mucho más aconsejable la utilización del AFM, ya que de manera rápida y fiable se puede determinar el diámetro de los nanotubos de manera individual [22]. Aunque ninguno de los métodos tiene la precisión que se obtendría con un TEM, ya que éste es el mejor método para determinar el diámetro de un nanotubo. Además el TEM permite determinar, para CNTs de pared múltiple, el número de capas que lo conforman.

La espectrometría Raman sólo permite determinar la presencia o no de nanotubos en la muestra estudiada [23]. La cantidad o densidad de nanotubos no puede ser determinada con una correcta exactitud. Sin embargo una de las mayores ventajas de la espectrometría Raman es que permite sondear las propiedades colectivas de un conjunto de CNTs los cuales producen una imagen cualitativa de la pureza de la muestra [1], y si, por consiguiente, el conjunto está formado en su mayoría por nanotubos metálicos o semiconductores (permite determinar el carácter eléctrico del conjunto).

Capítulo 3

Apantallamiento electromagnético (Electromagnetic Shielding, SE).

3.1 Blindaje o apantallamiento electromagnético con CNTs

Los blindajes son barreras físicas que se utilizan para proteger materiales, vehículos, seres vivos, etc., contra agresiones externas diversas caracterizadas por una energía determinada que incide sobre ellos. Para ello, o bien absorben la energía incidente, transformándola en otro tipo de energía, o bien la reflejan.

Típicamente, cuando hablamos de blindaje nos viene a la mente el clásico carro de combate militar, o los coches con cristales blindados usados por algunas personalidades, pero a parte de estos blindajes contra impactos existen otros muchos tipos de blindajes, como pueden ser los blindajes acústicos, electromagnético, térmico, electrostático, etc. En este apartado únicamente se desarrollaran los tipos de blindaje en los que se ha encontrado una aportación de compuestos que contienen nanotubos de carbono y que aprovechan diversas propiedades de los mismos. Estos blindajes son: electromagnéticos, acústicos (incluidos ultrasonidos) y blindajes contra impacto. Una importante contribución de los nanotubos de carbono a los blindajes es su ligereza, lo que hace posible la obtención de blindajes con muy buenas prestaciones y poco peso, contrastando esto con los blindajes tradicionales, contruidos en muchas ocasiones mediante pesadas planchas metálicas.

Los blindajes electromagnéticos basan su funcionamiento en impedir (en la medida de lo posible) o atenuar los campos magnéticos expuestos en el entorno, que van desde los campos magnéticos generados por líneas de alta tensión, centros de transformación, etc. El porqué del requerimiento de este tipo de blindaje es muy simple: la Ley de Faraday afirma, desde un punto de vista no totalmente purista, que los campos magnéticos inducen campos eléctricos y viceversa. Por tanto, imaginemos que un campo electromagnético muy intenso está próximo a un aparato electrónico. Sucedería que el campo electromagnético generaría corrientes eléctricas dentro del aparato, pudiendo dejarlo inoperativo. También pueden generar daños en la salud para los seres vivos o interferencia electromagnética por citar algunos problemas más. Este último problema, el de la interferencia electromagnética, ha llegado a comprobarse que hasta el 50% de la problemática en una aeronave viene dada por interferencias electromagnéticas, ya sean debidas a emisiones de los equipos y cargas eléctricas del propio avión, impacto de rayos, transmisores localizados en tierra o al uso por los pasajeros de dispositivos electrónicos portátiles [24].

El método principal para proteger un dispositivo electrónico consiste en un apantallamiento, cuyo fin se basa en limitar o atenuar un campo electromagnético recubriéndolo con un conductor (Figura 18). Buenas opciones de materiales apantallantes son el aluminio y el cobre. Los nanotubos de carbono usados como blindajes electromagnéticos basan su funcionamiento en la creación de una red tridimensional conductora en el interior de la matriz del compuesto, que evita que la radiación incidente alcance el elemento que se pretende proteger [1]. Por tanto las ventajas de un compuesto de fibras que incorpore nanotubos de carbono a su composición proveería un material ligero de peso y que ejerza un blindaje sobre las radiaciones electromagnéticas. Este tipo de blindajes interesa mucho a los militares, que están desarrollando un sistema altamente digitalizado para el mando, el control, y las comunicaciones en los campos de batalla. Los ordenadores y los componentes electrónicos que forman parte de este sistema requieren ser protegidos de armas que emitan pulsos electromagnéticos [25].

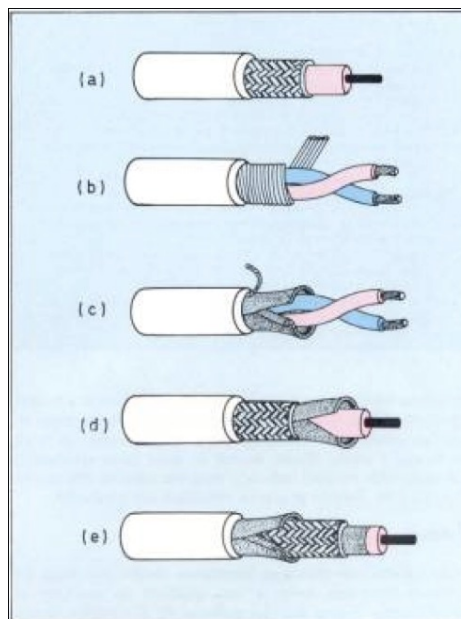


Figura 18 Múltiples ejemplos de apantallamientos en cables. De arriba hacia abajo: cable apantallado con blindaje trenzado; con blindaje en espiral; con blindaje laminado recto en forma de tubo; con blindaje combinado laminado y trenzado; con blindaje combinado laminado, trenzado y espiral.

3.2 Caracterización del apantallamiento electromagnético (SE).

Cuando una onda electromagnética atraviesa un plano, la cual cuya impedancia intrínseca es diferente de uno de los medios donde es propagada (plano p_1 , Figura 19), dos ondas son generadas; una reflejada en el plano p_1 , y otra transmitida al material y al aire. Cuando la onda entra dentro del material, esta se reduce exponencialmente debido a la absorción. La energía absorbida es disipada en forma de calor por el efecto Joule. Una vez la onda ha llegado a la segunda superficie del material (plano p_2 , Figura 19) una parte es transmitida y la otra es reflejada dentro del material hasta la primera superficie. La onda que atraviesa la primera superficie puede generar interferencias constructivas o destructivas, dependiendo de la frecuencia de la radiación electromagnética y de la distancia entre los dos planos p_1 y p_2 , d .

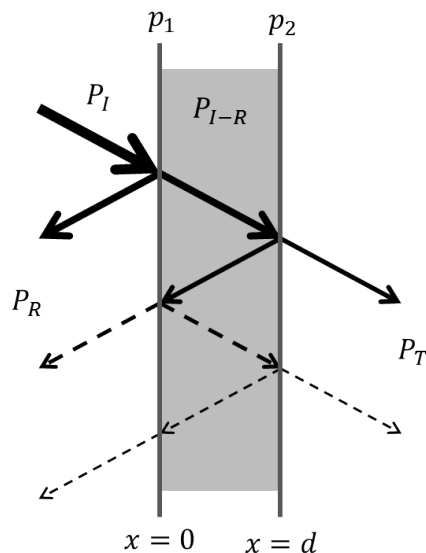


Figura 19 Esquema del proceso del apantallamiento electromagnético a través de una superficie.

Se pueden definir tres mecanismos de apantallamiento; reflexión, absorción y reflexiones múltiples, los cuales pueden ser cuantificados de la siguiente manera:

$$SE_T = 20 \log \frac{\eta_0}{4\eta_s} + 20 \log \left(\exp \left(\frac{2d}{\delta} \right) \right) + 20 \log \left(1 - \exp \left(\frac{2d}{\delta} \right) \right)$$

Ecuación 1

Donde η_0 y η_s son las impedancias intrínsecas del aire y el material; d es el espesor, δ es el skin del material que depende de: la frecuencia, f , la permitividad magnética, μ , y de la conductividad σ , según:

$$\delta = (\pi f \mu \sigma)^{-0.5}$$

Ecuación 2

Los 3 términos de la suma, corresponden a las pérdidas debidas a la reflexión, absorción y la reflexión múltiple respectivamente. El primer término de la (Ecuación 1), corresponde a las pérdidas debidas a la reflexión, y no depende del espesor de la muestra, pero depende de la diferencia de impedancias del aire y el material. Sin embargo, los dos últimos términos de la [Ecuación 1] dependen del espesor del material, y del espesor de la piel del conductor. El último término, corresponde a las pérdidas debidas a la reflexiones múltiples, que pueden ser observadas cuando el espesor del material es considerablemente mayor que el espesor de la piel del conductor. De acuerdo con Al-Salem [26], cuando se cumplen estas condiciones, la [Ecuación 1], puede ser escrita en función de la conductividad y la permeabilidad como:

$$SE_T = SE_R + SE_A = \left(39.5 + 10 \log \frac{\sigma}{2\pi f \mu} \right) + \left(8.7 d \sqrt{\pi f \mu \sigma} \right)$$

Ecuación 3

Donde μ es la permeabilidad magnética, σ es la conductividad eléctrica y f es la frecuencia, debe ser notado que el término reflexión depende de (σ / μ) y no depende del grosor, mientras que el término de absorción es una función de $(\sigma \cdot \mu)$ y depende del espesor de la muestra.

Con el fin de determinar el "mecanismo de protección" no es posible hacer un balance de carga para poder relacionar estos términos con los parámetros de dispersión dados por el "analizador de red". Esta caracterización de apantallamiento de EMI se puede hacer a partir de mediciones de potencia transmitida (PT) y la potencia reflejada (PR) cuando un material se irradia con una potencia (PI). Obviamente, la potencia absorbida por el material será $PA = PI - (PT + PR)$. El apantallamiento (SE) de EMI se define como la relación entre la potencia incidente y la potencia transmitida en una escala logarítmica. El componente debido a la reflexión se obtiene como la relación entre la potencia incidente y la potencia reflejada, de tal manera que los componentes de SE se pueden expresar por las [Ecuaciones 4, 5 y 6]. Como se sabe, $|S_{11}|^2$ y $|S_{21}|^2$ es equivalente a PR / PI y PT / PI , respectivamente. Así, para los parámetros obtenidos en cada puerto del analizador de red, es posible obtener los componentes de apantallamiento SE de la siguiente forma:

$$SE_T = 10 \log \frac{P_I}{P_T} = 10 \log \frac{1}{|S_{21}|^2}$$

Ecuación 4

$$SE_R = 10 \log \frac{P_I}{P_I - P_T} = 10 \log \frac{1}{1 - |S_{11}|^2}$$

Ecuación 5

$$SE_A = 10 \log \frac{P_I - P_R}{P_T} = 10 \log \frac{1 - |S_{11}|^2}{|S_{21}|^2}$$

Ecuación 6

Permitividad y permeabilidad están relacionadas con la frecuencia (0-18GHz) las cuales son obtenidas por el método “transmisión/reflexión” en una línea coaxial por la medida de los parámetros complejos en los puertos del analizador de redes. Esta técnica, requiere la media de las señales de reflexión (S11) y transmisión (S21) cuando la muestra se mete dentro de una línea de aire. La conductividad está en función de la frecuencia dentro del rango (0-18GHz) donde es evaluada como:

$$\sigma = 2\pi f \epsilon_0 \epsilon''$$

Ecuación 7

Donde ϵ_0 es la permisividad en el vacío, f es la frecuencia y ϵ'' es la parte compleja de la permitividad.

3.2.1 Conductividad eléctrica (σ).

Otra propiedad importante a estudiar en este proyecto es la conductividad eléctrica, pues está relacionada con los mecanismos de apantallamiento de la forma vista en el punto anterior.

La conductividad eléctrica es una medida de la capacidad de un material de dejar pasar la corriente eléctrica, su aptitud para dejar circular libremente las cargas eléctricas. La conductividad depende de la estructura atómica y molecular del material, los metales son buenos conductores porque tienen una estructura con muchos electrones con vínculos débiles y esto permite su movimiento. La conductividad también depende de otros factores físicos del propio material y de la temperatura.

La conductividad es la inversa de la resistividad, por tanto según la [Ecuación 8], y su unidad es el [S/m] (siemens por metro) o [$\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$]. Usualmente la magnitud de la conductividad (σ) es la proporcionalidad entre el campo eléctrico E y la densidad de corriente de conducción J

$$\sigma = 1/\rho$$

Ecuación 8

$$J = \sigma \cdot E$$

Ecuación 9

La conductividad eléctrica en función de la frecuencia es calculada a partir de la parte compleja de permitividad obtenida con el analizador de redes mediante la [Ecuación 7]. En la (Figura 20) se ve la variación de la conductividad frente a la frecuencia para la Muestra N°1 del estudio. Es fácil observar que la conductividad tiende a ser menor a bajas frecuencias y aumentar con las altas frecuencias.

Cuando la frecuencia alcanza un valor suficiente el sistema entra en “Corto circuito”, lo que origina la alta conductividad.

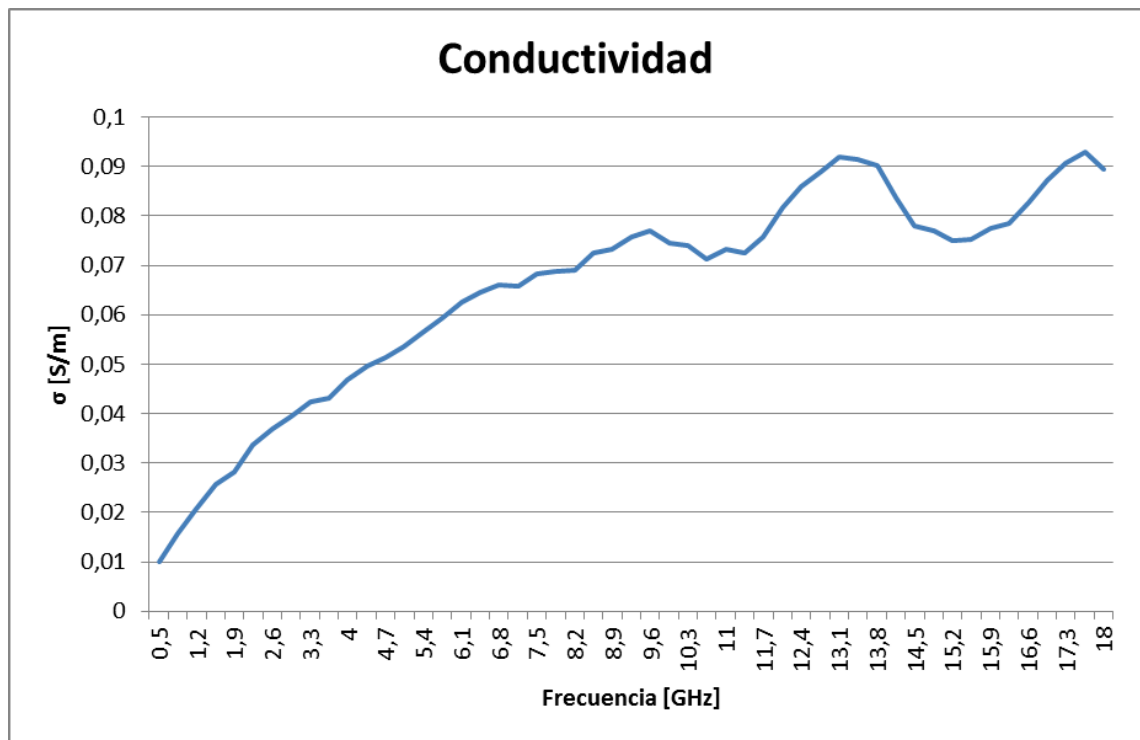


Figura 20 Conductividad de la muestra N°1 en función de la Frecuencia.

3.2.2 Los parámetros de Scattering o S-parameters.

Para analizar las propiedades de apantallamiento electromagnético, se utiliza el analizador de redes, ya nombrado en el punto 3.1.1. Se lleva a cabo, mediante los parámetros de Scattering o S-parameters. De cuyos resultados, mediante las [Ecuaciones 4, 5 y 6], obtendremos las propiedades electromagnéticas buscadas en las muestras de estudio.

En la (Figura 21) se muestra un esquema de la configuración para la medición mediante los parámetros de scattering, y el acoplador direccional.

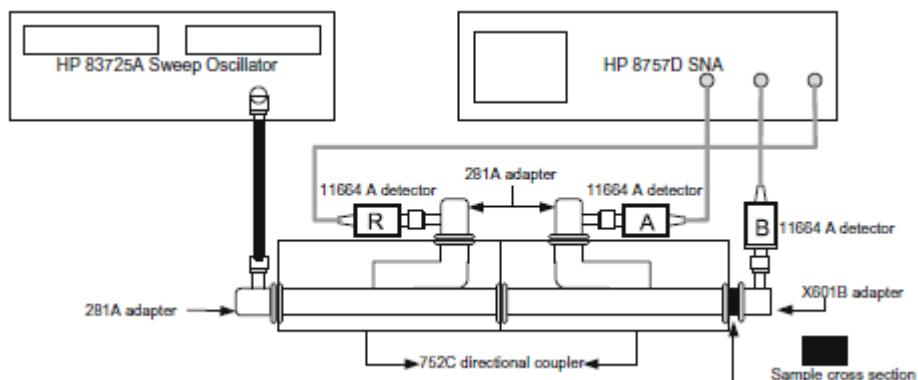


Figura 21 Esquemático de la instrumentación del equipo para la evaluación de SE de los materiales compuestos.

Los parámetros de Scattering o S-parameters (elementos de una matriz de scattering o una S- matriz). Describen el valor eléctrico de una red lineal eléctrica, cuando se someten a diversos estímulos de estado permanente por pequeñas señales eléctricas.

Estos parámetros son utilizados por la ingeniería eléctrica, electrónica, diseños de sistemas de telecomunicación y especialmente por la ingeniería de microondas.

Muchas de las propiedades de los componentes de las redes de trabajo (inductores, condensadores, resistencias...) pueden ser expresadas usando los parámetros de Catering, como por ejemplo: la ganancia, la tangente de perdidas, el voltaje, el coeficiente de reflexión y la amplificación... En el contexto de S-parameters, scattering se refiere a la forma en la cual se trasladan la corriente y el voltaje en una línea de transmisión. Y como estos son afectados cuando se encuentran con una discontinuidad debida a la intersección de una red en la línea de transmisión [27].

Aunque aplicados a cualquier frecuencia, los S-parameters son casi siempre usados para las redes de operación en radio frecuencia RF y en las frecuencias de microondas, donde la potencia de la señal y la energía son más fácilmente cuantificables que las corrientes y los voltajes. Los S-parameters cambian con cualquier medición de la frecuencia, por lo cual la frecuencia se debe especificar para cualquier medición estacionaria de estos, y adicionalmente a las características de la impedancia.

En nuestro caso estos parámetros han sido medidos por un analizador de redes. Es una medición conocida como de 2 puertos y se realiza de la siguiente manera:



Figura 22 Esquema de la medición de 2 puertos del analizador de redes.

La matriz de estos parámetros es probablemente la más usada y sirve como constructor básico de bloques para otras matrices de redes mayores. En este caso la relación entre reflexión del poder de las ondas inducidas y los S-parameters es la siguiente:

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix}$$

Ecuación 10 Matriz de parámetros de Scattering.

Pasando la matriz a un sistema de ecuaciones quedaría de la siguiente forma:

$$b_1 = S_{11}a_1 + S_{12}a_2$$

Ecuación 11 Ecuación 1 obtenida de la matriz de scattering.

$$b_2 = S_{21}a_1 + S_{22}a_2$$

Ecuación 12 Ecuación 2 obtenida de la matriz de scattering.

Ambas [Ecuaciones 11 y 12] dan las relaciones entre la potencia incidida y la reflejada por las ondas en ambos puertos 1 y 2, en términos individuales de S-parameters quedarían los siguientes S_{11}, S_{12}, S_{21} y S_{22} . Si consideramos como potencia incidida en el puerto 1 (a_1) tendremos resultados de salida para el puerto 1 (b_1) o puerto 2 (b_2). Sin embargo de acuerdo a la definición de los S-parameters, si el puerto 2 es finalizado con una carga idéntica a la impedancia (Z_0), entonces para un poder máximo de transferencia, b_2 tendría toda la absorción, haciendo que (a_2) fuera igual a 0. Por lo tanto la definición del voltaje incidido de la onda quedaría como sigue:

$$a_1 = V_1^+$$

Ecuación 13

y

$$a_2 = V_2^+$$

Ecuación 14

y la reflexión sería

$$b_1 = V_1^-$$

Ecuación 15

y

$$b_2 = V_2^-$$

Ecuación 16

$$S_{11} = \frac{b_1}{a_1} = \frac{V_1^-}{V_1^+}$$

Ecuación 17

y

$$S_{21} = \frac{b_2}{a_1} = \frac{V_2^-}{V_1^+}$$

Ecuación 18

De forma similar si el puerto 1 es finalizado en la impedancia del sistema, entonces (a1) llegaría a ser 0, dando lo siguiente:

$$S_{12} = \frac{b_1}{a_2} = \frac{V_1^-}{V_2^+}$$

Ecuación 19

y

$$S_{22} = \frac{b_2}{a_2} = \frac{V_2^-}{V_2^+}$$

Ecuación 20

Para ambos puertos los S-parameters tendrían las siguientes descripciones genéricas:

S_{11} Es el coeficiente de reflexión de la tensión del puerto de entrada

S_{12} Es la ganancia de la tensión en reversa

S_{21} Es la ganancia de la tensión en directa

S_{22} Es el coeficiente de reflexión de la tensión del puerto de salida.

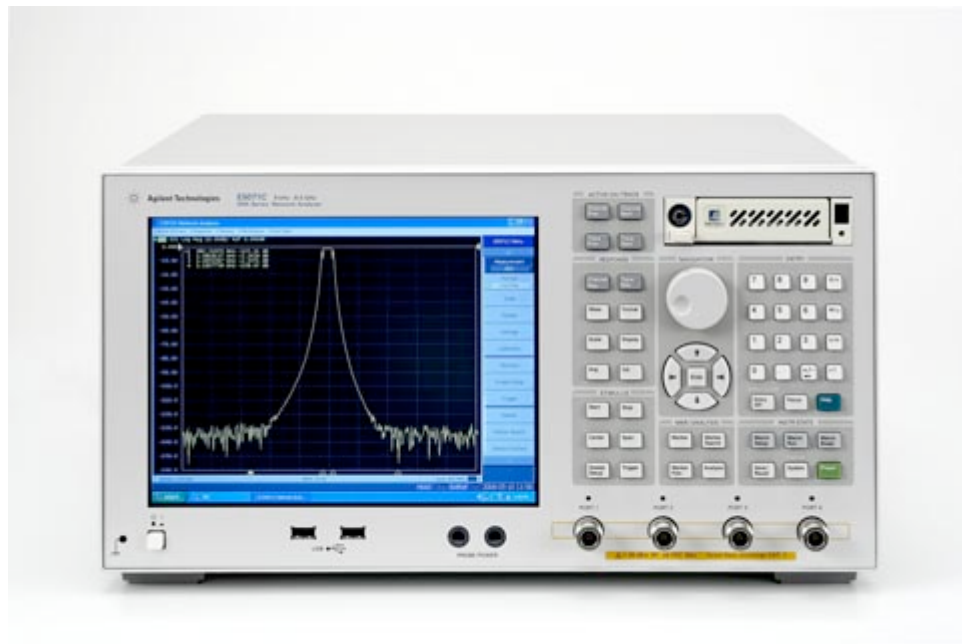


Figura 23 Imagen de analizador de redes estándar.

3.3 Introducción a los materiales RAM (Radar absorption materials).

Los absorbentes de radiación electromagnética se investigaron ya a mediados del 1930. El primer registro data de un material de absorción de resonancia simple que fue diseñado para su aplicación en la parte posterior de una antena de 2 GHz con el fin de mejorar su índice de delante-atrás.

Los materiales absorbentes, son materiales, que atenúan la energía contenida en una onda electromagnética. Estos absorbentes, son usados en un amplio abanico de aplicaciones para eliminar la radiación exterior que pudiera causar una interferencia en el ejercicio de la aplicación. Los absorbentes, pueden ser usados externamente para reducir la reflexión o transmisión desde objetos particulares, y también pueden ser usados de forma interna para reducir las oscilaciones debidas a la resonancia de las ondas. Estos absorbentes particularmente, pueden ser empleados en la recreación del espacio libre, eliminando las reflexiones en una cámara anecoica [28].

Hoy en día, los ingenieros que trabajan en VHF, UHF, microondas, y las frecuencias milimétricas tienen acceso a una amplia variedad de materiales disponibles comercialmente. Esta variedad se debe a las diferentes características de los materiales, que son distintas, para los diferentes requisitos de aplicación. Por ejemplo, algunos requisitos importantes que hemos encontrado en los últimos años son: alta resistencia física, bajo peso, buena resistencia a la intemperie, buena flexibilidad, espesor mínimo, gran ancho de banda de funcionamiento, baja reflexión, capacidad de alta potencia, capacidad de temperatura extrema, y bajo costo.

Los principales usos de este tipo de materiales son:

- Mejorar los patrones de antenas.
- Reducir los reflejos no deseados de objetos y dispositivos.
- Cubrir el interior de salas de ensayo (cámaras anecoicas) con el fin de lograr condiciones de "espacio libre" para la medición de los componentes y sistemas.
- Reducir el RCS (sección transversal radar) de objetos.
- Mejorar la protección de recintos y recipientes a través de su uso como materiales de junta.



Figura 24 Imagen Material ECOSORB, material RAM.

3.4 Bandas de frecuencia.

Las ondas se dividen en varias bandas según la frecuencia en la que trabajan. En las cuales trabajan todos los equipos. Dependiendo de su aplicación estas se sitúan en una u otra banda.

En la (Figura 25) se muestran las diferentes Bandas y sus aplicaciones:

Nombre de la banda	Frecuencias	Longitudes de onda	Observaciones
<u>HF</u>	<u>3-30 MHz</u>	<u>10-100 m</u>	Radares de vigilancia costera, vigilancia OTH (over-the-horizon)
<u>P</u>	<u>< 300 MHz</u>	<u>1 m+</u>	'P' de "previo", aplicado de forma retrospectiva a los sistemas radar primitivos
<u>VHF</u>	<u>50-330 MHz</u>	<u>0.9-6 m</u>	Vigilancia a distancias muy elevadas, penetración en el terreno
<u>UHF</u>	<u>300-1000 MHz</u>	<u>0.3-1 m</u>	Vigilancia a distancias muy elevadas (ej.: detección de misiles), penetración en el terreno y a través de la vegetación
<u>L</u>	<u>1-2 GHz</u>	<u>15-30 cm</u>	Distancias elevadas, control de tráfico en ruta
<u>S</u>	<u>2-4 GHz</u>	<u>7.5-15 cm</u>	Vigilancia a distancias intermedias. Control de tráfico en terminales. Condiciones meteorológicas a largas distancias
<u>C</u>	<u>4-8 GHz</u>	<u>3.75-7.5 cm</u>	Seguimiento a distancias elevadas. Meteorología
<u>X</u>	<u>8-12 GHz</u>	<u>2.5-3.75 cm</u>	Guía de misiles, meteorología, cartografía de resolución media, radares de superficie aeroportuarios. Seguimiento a distancias cortas
<u>Ku</u>	<u>12-18 GHz</u>	<u>1.67-2.5 cm</u>	Cartografía de alta resolución. Altimetros para satélites
<u>K</u>	<u>18-27 GHz</u>	<u>1.11-1.67 cm</u>	Absorción del vapor de agua. Se usa para meteorología, para detectar nubes. También para control de velocidad de motoristas.
<u>Ka</u>	<u>27-40 GHz</u>	<u>0.75-1.11 cm</u>	Cartografía de muy alta resolución vigilancia de aeropuertos. Usado para accionar cámaras para fotografiar matrículas de coches infractores
<u>mm</u>	<u>40-300 GHz</u>	<u>7.5 mm - 1 mm</u>	Banda milimétrica, se subdivide como sigue. Nota: la denominación de las bandas no está unánimemente aceptada.
<u>Q</u>	<u>40-60 GHz</u>	<u>7.5 mm - 5 mm</u>	Comunicaciones militares
<u>V</u>	<u>50-75 GHz</u>	<u>6.0-4 mm</u>	Nuevas bandas satelitales
<u>W</u>	<u>75-110 GHz</u>	<u>2.7 - 4.0 mm</u>	Se usa como sensor para vehículos autónomos experimentales, meteorología de alta resolución y tratamiento de imágenes.

Figura 25 Bandas de Frecuencias y aplicaciones características.

Capítulo 4

Desarrollo del trabajo de laboratorio.

4.1 Materiales y medios empleados.

Los materiales, medios y formas de estudio son proporcionados por el Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química de la universidad Carlos III.

La elección de materiales compuestos se enfoca según la finalidad que estos vayan a desempeñar. En el caso que corresponde se busca un material flexible, ligero, el cual tiene como finalidad la capacidad de un apantallamiento electromagnético moderado, enfocado en la absorción de EMI. Este tipo de materiales se conocen como RAM (Radar-absortion materials).

4.1.1 Definición del material de estudio.

El material de estudio está compuesto por una matriz en la que se insertaran los CNTs, los cuales otorgarán unas propiedades de apantallamiento electromagnético a este.

La matriz elegida es un fieltro de lana por sus propiedades casi idénticas a las que se definen en los objetivos del proyecto.

Fieltro es el término genérico que se usa para designar el material obtenido de la unión de fibras sin el uso de adhesivos como colas, gomas, resinas y similares. Ese agrupamiento se obtiene por medio de un proceso conocido como (Efecto Direccional de Fricción) que consiste, básicamente, en el entrelazado de la fibras, apretándolas y aflojándolas intermitentemente hasta conseguir la compactación (dureza) deseada.

El fieltro se caracteriza por las siguientes propiedades:

- Resistencia a la tensión y la compresión.

El fieltro de lana, por ser una fibra viva, siempre tiende a volver a su posición original, aún después de someterlo a una tensión o presión durante un periodo bastante largo.

- Propiedades aislantes

El fieltro de lana es un aislante perfecto contra la transmisión del sonido y del calor, y simultáneamente es un producto no inflamable.

- Facilidad de trabajo

El fieltro de lana se puede cortar con cualquier formato sin que exista la posibilidad de que se deshilache o se deshaga, igualmente se puede torneear o lijar en las más diversas formas.

- Resistencia a la fricción y a la temperatura

La resistencia, elasticidad y flexibilidad permanecen inalteradas hasta los 80°C, aún en los procesos de pulido donde la fricción hace que se alcancen temperaturas elevadas

- Resistencia al envejecimiento.

El fieltro de lana mantiene su resistencia, elasticidad y dimensiones constantes durante años.

- Propiedades de amortiguado de vibraciones.

El fieltro de lana, usado como amortiguador de vibraciones o choques, absorbe la energía efectivamente, mientras que los elastómeros sintéticos o naturales almacenan la energía y después la liberan.

- Propiedades filtrantes

El filtro de lana, usado como elemento filtrante (la lana tiene toda su superficie escamada), tiene capacidad de retener partículas microscópicas en su estructura.

- Resistencia a productos químicos.

El fieltro de lana es neutro a una gran cantidad de productos químicos, así como la mayor parte de los hidrocarburos. Resiste a los ácidos, pero sufre descomposición en contacto con alcalinos. La presencia del agua puede cambiarle las dimensiones físicas.

Estas propiedades proporcionan un escenario perfecto para la adhesión e inserción de los CNTs, y para las aplicaciones buscadas como material de apantallamiento de EMI.



Figura 26 Imagen fieltro de lana industrial.

4.2 Método de relleno de la matriz con CNTs.

Se ha elegido como método de relleno de la matriz las inmersiones sucesivas en una dispersión. La elección del método, es debida a las propiedades estructurales del fieltro de lana vistas en el punto 4.1.1, especialmente a sus propiedades filtrantes.

La dispersión se conseguirá al introducir la disolución junto con los CNTs en una cubeta de ultrasonidos (Figura27) para homogenizarla, consiguiendo que no existan agrupaciones de CNTs, y de esta forma mejorar la adhesión de estos al fieltro.



Figura 27 Imagen de cubeta de ultrasonidos, utilizada para homogenizar la dispersión de CNTs.

Las inmersiones se realizarán de forma sucesiva hasta conseguir la saturación de la muestra, midiendo a posteriori sus nuevas propiedades electromagnéticas adquiridas con esta ganancia en peso de CNTs.

4.3 Metodología del trabajo de laboratorio.

En este punto, se enumeran los pasos seguidos en el laboratorio para la obtención de las muestras de estudio y el análisis posterior de sus propiedades.

1. Obtención de la dispersión y separación de la muestra de fieltro.
2. Homogenización de la dispersión en la cubeta de ultrasonidos.
 - Tiempo en cubeta 120 minutos.
3. Inmersión de la muestra de fieltro en la dispersión.
 - Tiempo de inmersión 15 minutos.
4. Secado de la muestra en el horno.
 - Tiempo de secado 45 minutos, temperatura 100°C.
5. Toma de resultados de ganancia en peso, e inspección visual de la muestra.
6. Análisis de la muestra con el analizador de redes, para los espesores de :
 - 2 mm
 - 4 mm
 - 6 mm
 - 8mm
 - 10 mm

*Los puntos 3,4 y 5 se repetirán, hasta alcanzar la saturación en peso de la muestra.

El método de trabajo y las herramientas empleadas son las mismas para los dos experimentos realizados, pudiendo comparar los resultados directamente sin estar condicionados por agentes externos o metodológicos.

Capítulo 5

Trabajo de laboratorio Muestra N°1.

5

5.1 Composición de la dispersión.

La dispersión elegida para este primer estudio está compuesta por CNTs y una disolución de un tensoactivo en agua. Se ha seleccionado dicho tensoactivo para que sus propiedades de viscosidad ayuden en la adhesión de los CNTs al fieltro.

Está compuesta por las siguientes proporciones:

- Disolución del 0.3% de Tritón X-100
- Dispersión de CNTs al 0.5g/ml

Las medidas exactas obtenidas por la báscula de precisión son las siguientes (Tabla1):

Elemento	Cantidad
Tritón X-100	0.3065g
CNTs	0.0501g
H2O	100ml

Tabla 1 Composición de la dispersión Muestra N°1

Una vez compuesta dicha dispersión se mantiene 120 minutos en la cubeta de ultrasonidos para homogeneizarla.

5.2 Filtro Muestra N°1.

Se preparó una muestra del fieltro de lana con las dimensiones apropiadas para poder sumergirlo en la dispersión y se anotó el peso medido por la báscula de precisión (Tabla 2).

Peso inicial [g]	0,6715
Peso Muestra [g]	0,0141
Peso inicial sin muestra [g]	0,6759

Tabla 2 Pesos del fieltro de la Muestra N°1

5.2.1 Ganancia de peso.

Para ver el aumento progresivo y la adquisición de CNTs en el fieltro se realizaron inmersiones de dicho fieltro en la dispersión, tomando medidas del peso de este después de cada una de ellas (Tabla 3).

Nº de inmersión	Peso [g]	Δ Peso [g]	$\Delta\%$ Peso
1º	0,6900g	0,0185g	2,76%
2º	0,6895g	0,0136g	2,01%
3º	0,6950g	0,0055g	0,37%
4º	0,7040g	0,0090g	1,33%
5º	0,7085g	0,0045g	0,67%
6º	0,7142g	0,0057g	0,84%
7º	0,7145g	0,0003g	0,04%
	Δ Peso Total	0,0571g	8,02%

Tabla 3 Tabla del aumento progresivo del peso de la Muestra N°1, debido a la acumulación de CNTs

Cuando ha alcanzado la saturación se ha conseguido un 8,02% de aumento en peso.

5.3 Analizador de redes Muestra N°1

Alcanzada la saturación de CNTs en el fieltro se procedió a medir la muestra con el analizador de redes con el fin de obtener los resultados de las nuevas propiedades de apantallamiento electromagnético.

5.3.1 Ejemplo completo con salida analizador Muestra N°1, para 4 mm de espesor.

Ejemplo para la primera muestra con solo 4 mm de espesor de material. La visualización de la pantalla y los datos obtenidos a la salida del analizador de redes son los siguientes (Figura 28 y 29):

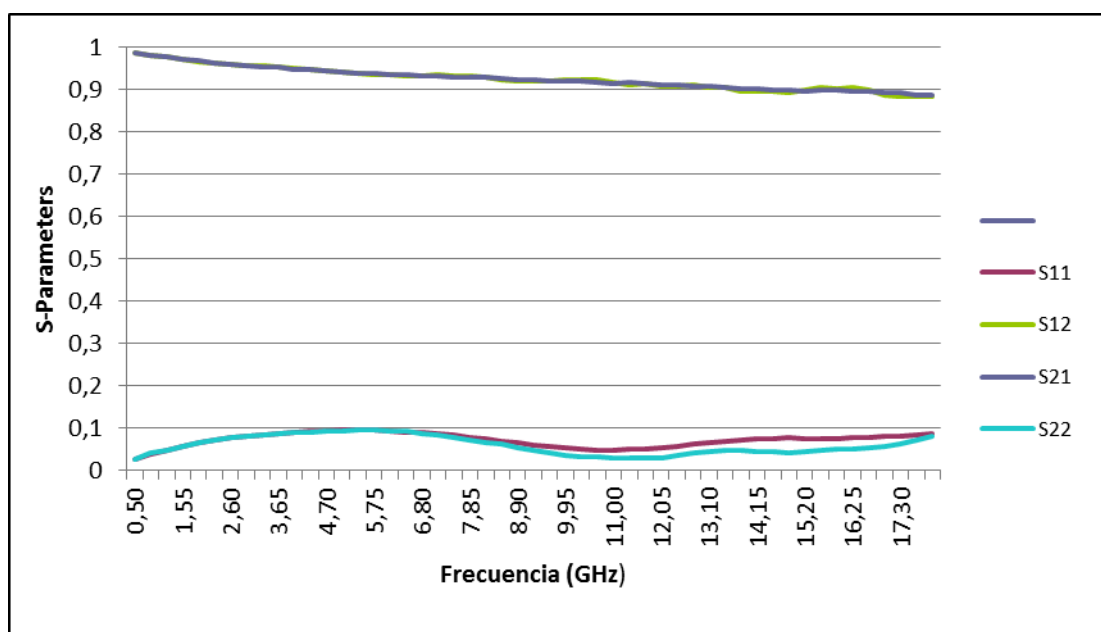


Figura 28 Resultados del analizador de redes para la muestra N°1 con 4 mm espesor.

Se puede observar el resultado obtenido con el analizador de redes (Figura 28). Con estos resultados se intuye que prácticamente no existe ningún tipo de apantallamiento, dado que prácticamente toda la señal S11 y S22 no tiene ninguna reflexión, pues el valor no se aleja de 0, y en S12 y S21 el valor es prácticamente 1 a todas las frecuencias, con lo que toda la señal atraviesa nuestro material.

Tratada la salida del analizador con las [Ecuaciones 4, 5 y 6], se alcanzan los valores de apantallamiento SE, SEA y SER (Figura 29).

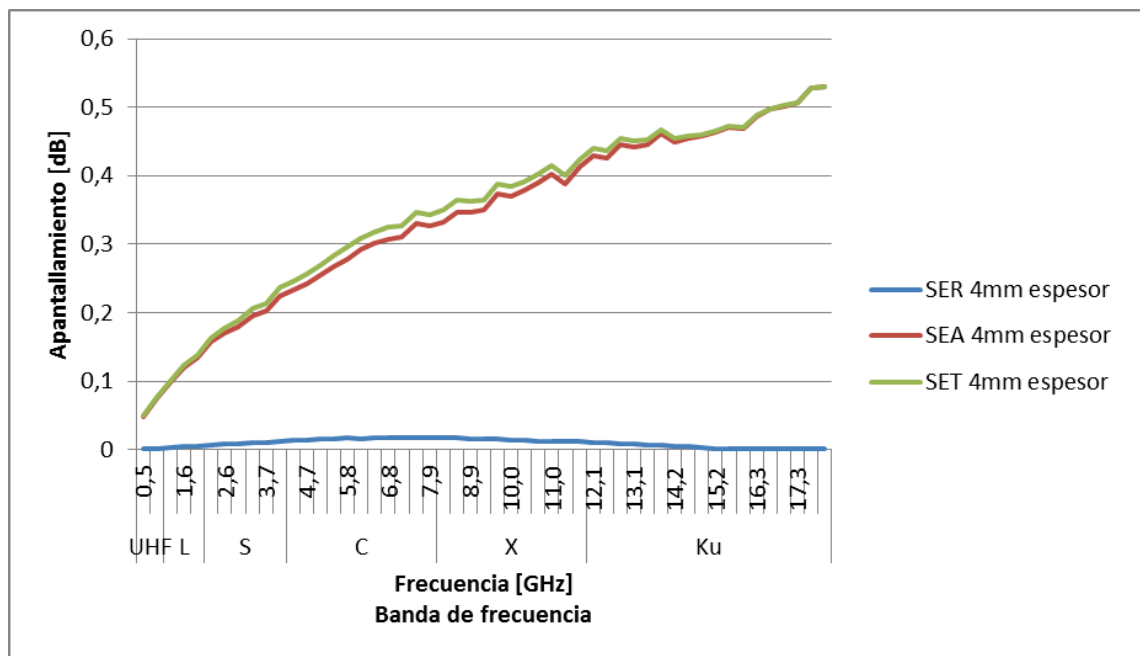


Figura 29 Resultados (SE) para la muestra N°1 con 4 mm de espesor.

Confirman los malos resultados que se pronosticaban con un grado de apantallamiento ínfimo.

5.3.2 Muestra N°1. Análisis completo de 2-10mm de espesor

Estos son los resultados una vez tratados mediante las [Ecuaciones 5 y 6] en todos los estudios hechos en el analizador de redes de la muestra N°1, en distintos espesores de material. Se comparan los resultados del apantallamiento producido por absorción (Figura 30) y el producido por reflexión (Figura 31).

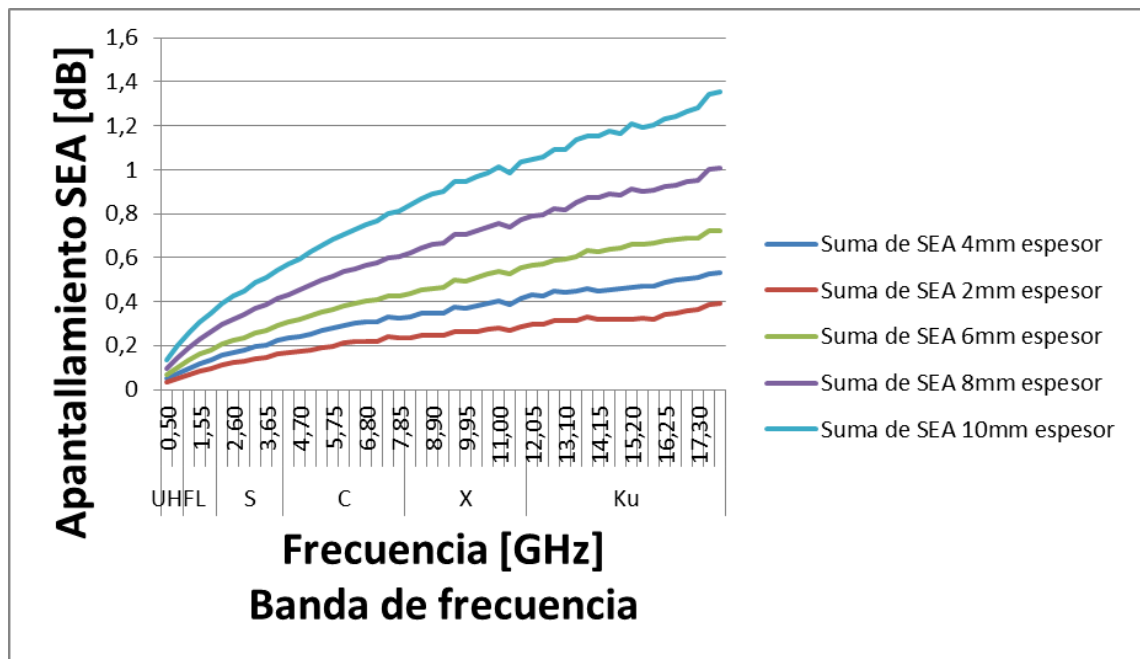


Figura 30 Resultados (SEA) para la muestra N°1, espesores de 2-10mm

Como resultado final tenemos un apantallamiento SEA de 1.4dB, lo que es un valor muy por debajo del valor objetivo.

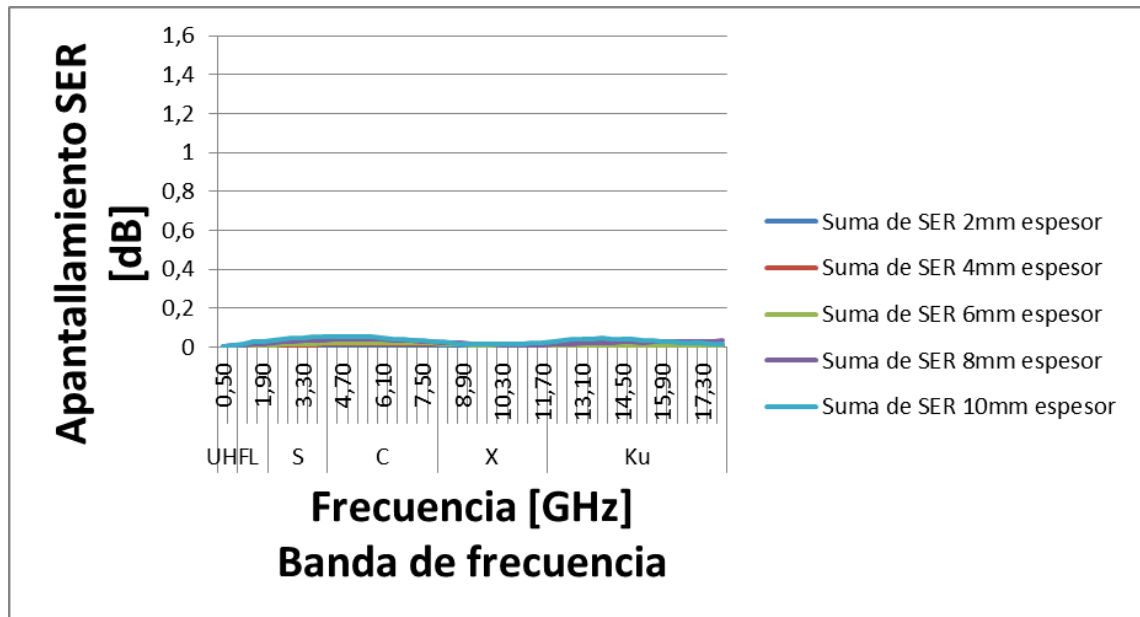


Figura 31 Resultados (SER) para la muestra N°1, espesores de 2-10 mm.

El resultado que se puede observar en la (Figura 31) deja claro que casi no existe apantallamiento por reflexión.

Por último, el gráfico de la conductividad eléctrica que nos encontramos en esta primera muestra en función de la frecuencia (Figura 32):

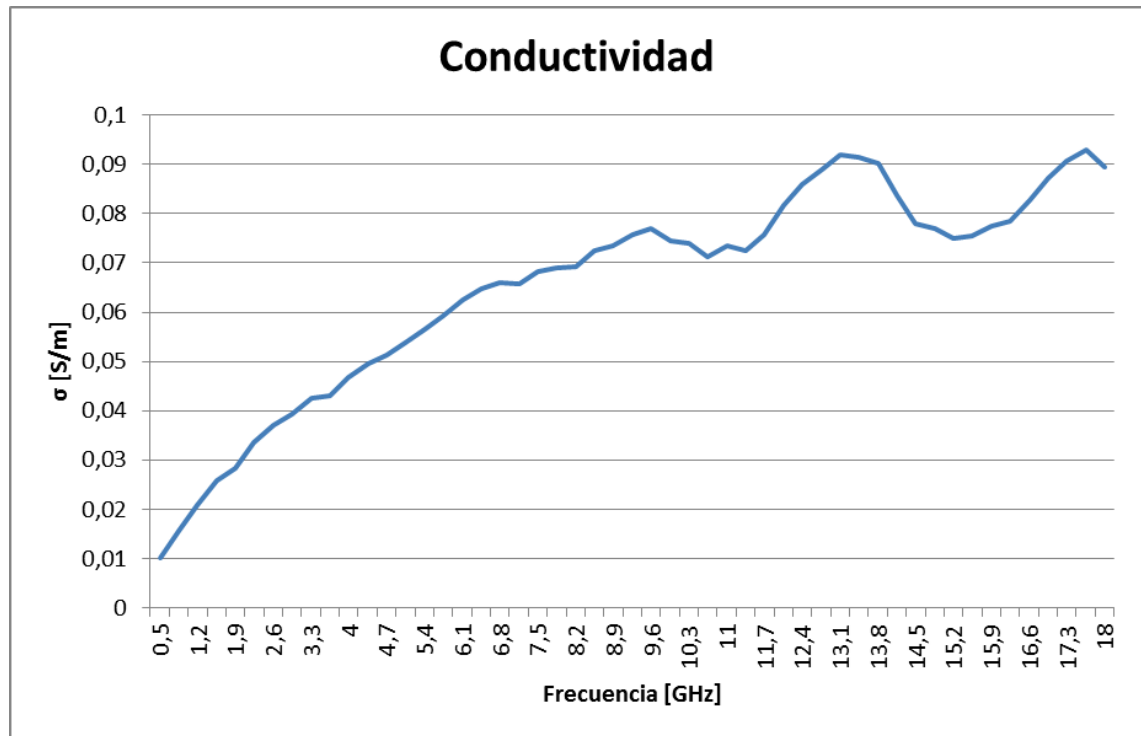


Figura 32 Conductividad eléctrica de la Muestra N°1, en función de la frecuencia.

5.4 Comentarios Muestra N°1

Se ha alcanzado un valor máximo de SE de 1.4dB. Como objetivo se definió el valor de unos 10dB, que es valor mínimo necesario para una apantallamiento de EMI efectivo para componentes comerciales.

En la siguiente gráfica se puede observar la diferencia entre el apantallamiento debido a la absorción y el producido por la reflexión (Figura 33).

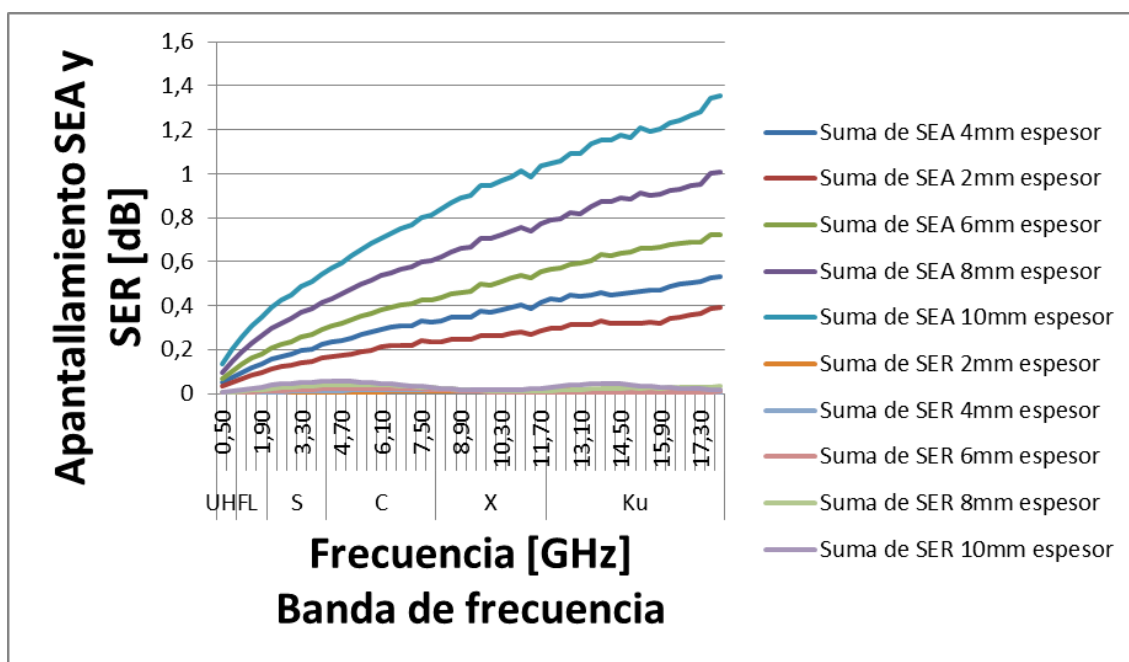


Figura 33 Resultados (SEA) y (SER) para la muestra N°1, espesores de 2-10 mr.

Sin embargo el comportamiento del material, como se observa en (Figura 33), es el esperado pues casi todo el apantallamiento del material es generado por absorción, y su valor aumenta al aumentar el espesor del material.

Analizando la muestra con el SEM se observa una gran predominancia del tensoactivo entre los CNTs, y al tener un valor tan bajo de SE, el problema es la aparición de un efecto dieléctrico provocado por dicho tensoactivo, el cual no permite que los CNTs estén en contacto unos con otros eliminando la conductividad entre estos.

Capítulo 6

Trabajo de laboratorio Muestra N°2

6.1 Composición de la dispersión.

Atendiendo a los resultados obtenidos en la Muestra N°1, se optó por cambiar la dispersión de forma que se mejoren los resultados. Las pocas propiedades de apantallamiento electromagnético obtenidas en la Muestra N°1, son debidas a que el tensoactivo recubría casi todo el fieltro, con lo cual se reducían las propiedades de conductividad de los CNTs obteniendo un apantallamiento pobre.

Para esta segunda muestra se tomó la siguiente configuración:

- Dispersión CNT oxidados al 0.5g/ml en H₂O

Esta vez los CNTs serán oxidados y se eliminará el tensoactivo.

6.2 Filtro Muestra N°2

Los pesos iniciales del filtro en la Muestra N°2 se muestran en la siguiente tabla:

Peso inicial [g]	0,5569
Peso Muestra [g]	0,0113
Peso inicial sin muestra [g]	0,5527

Tabla 4 Pesos del filtro de la Muestra N°2

6.2.1 Ganancia de peso

Se realizó el mismo proceso que en la muestra anterior con inmersiones y secado sucesivo hasta obtener la saturación.

Esta saturación como se puede comprobar en la siguiente (Tabla 5) es muy similar a la de la Muestra N°1 (Tabla 1). La (Tabla 5) refleja el aumento respecto del peso inicial, y como aumenta con cada inmersión hasta conseguir la saturación.

N° de inmersión	Peso [g]	Δ Peso[g]	$\Delta\%$ Peso
1°	0,5640	0,0071	1,27%
2°	0,5560	0,0033	0,60%
3°	0,5586	0,0026	0,47%
4°	0,5613	0,0027	0,49%
5°	0,5639	0,0026	0,47%
6°	0,5675	0,0036	0,65%
7°	0,5699	0,0024	0,43%
8°	0,5754	0,0055	1,00%
9°	0,5782	0,0028	0,51%
10°	0,5822	0,0040	0,72%
11°	0,5875	0,0053	0,96%
12°	0,5876	0,0001	0,02%
13°	0,5876	0,0000	0,00%
Δ Peso Total		0,0420	7,59%

Tabla 5 Tabla del aumento progresivo del peso de la Muestra N°2, debido a la acumulación de CNTs

6.3 Analizador de redes Muestra N°2

Se procedió a analizar la Muestra N°2 en el analizador de la misma manera que la Muestra N°1.

Primero con 2 mm de espesor de material, e incrementándose sucesivamente 2 mm, hasta los 10 mm, para ver el aumento de las propiedades de apantallamiento.

6.3.1 Ejemplo completo con salida analizador Muestra N°2 , para 4mm de espesor

Los resultados obtenidos en el analizador de redes de una muestra de 4 mm de espesor se muestran en la (Figura 34):

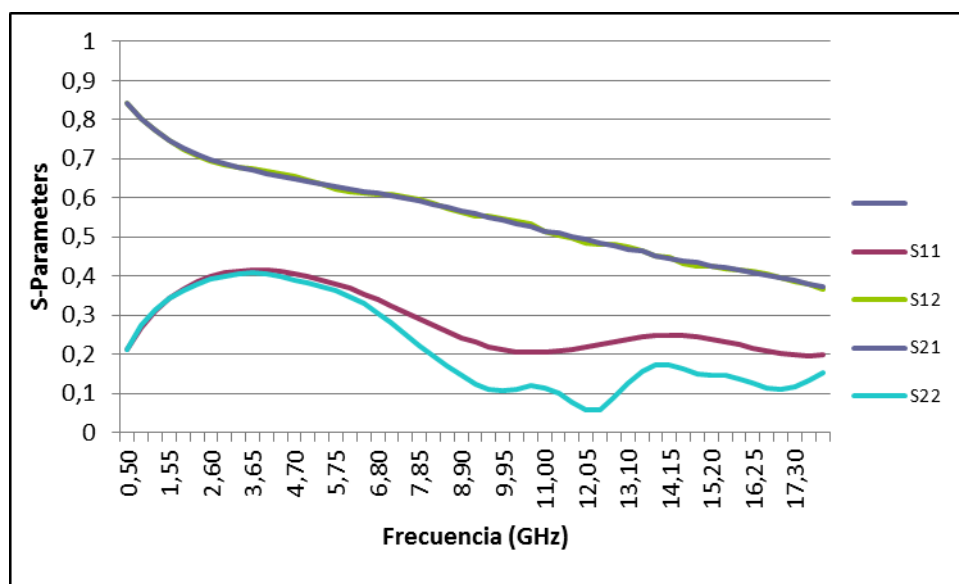


Figura 34 Resultados del analizador de redes para la muestra N°2, con 4 mm de espesor.

Como podemos apreciar, las señales S12 y S21 ya se alejan de los valores cercanos a uno. Estos resultados ya son síntomas positivos para los objetivos buscados. Dichas señales son las que pasan del puerto 1 al 2 y viceversa, y al reducirse aportan información preliminar de que se está produciendo una pérdida debida a la absorción.

En (Figura 35) se presenta los resultados de apantallamiento debidos a la salida del analizador de redes y tratados con las (Ecuaciones 4, 5 y 6).

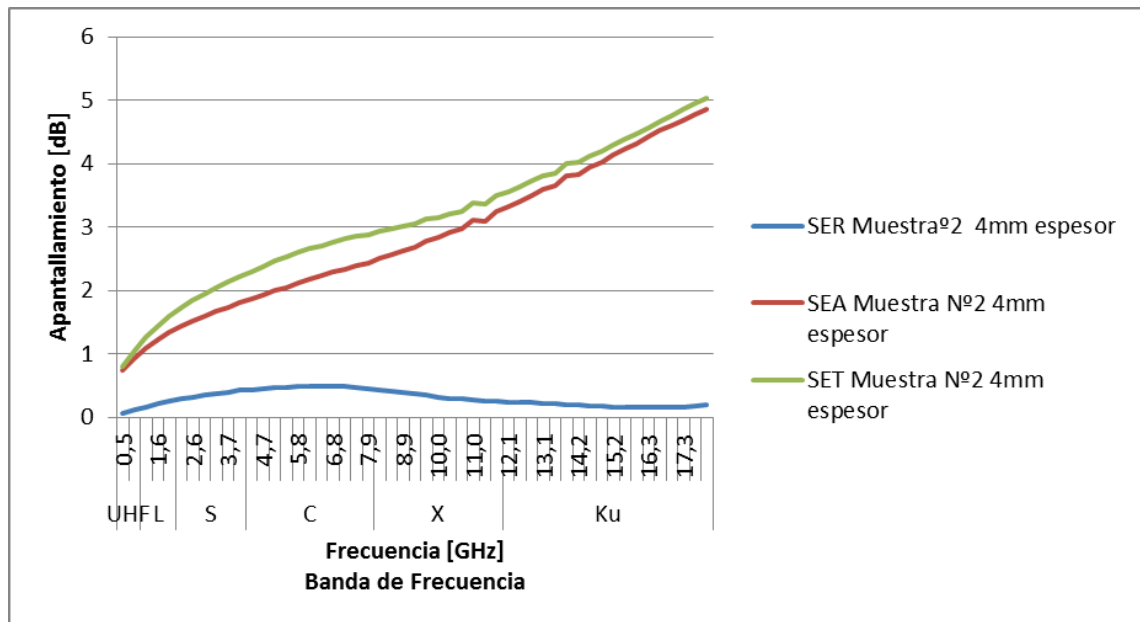


Figura 35 Resultados (SE) para la muestra N°2 con 4mm de espesor

Se puede observar que casi todo el apantallamiento SET se compone de SEA, con lo que ya todos los resultados que obtengamos consecutivos con un número mayor espesor serán positivos y estarán proporcionando resultados como RAM (Radar absorption material).

6.3.2 Muestra N°2. Análisis completo de 2-10mm de espesor

Los resultados de la salida del analizador de redes, tratados con la [Ecuación 6] para ver las propiedades apantallantes del material, los tenemos en la siguiente figura (Figura 36).

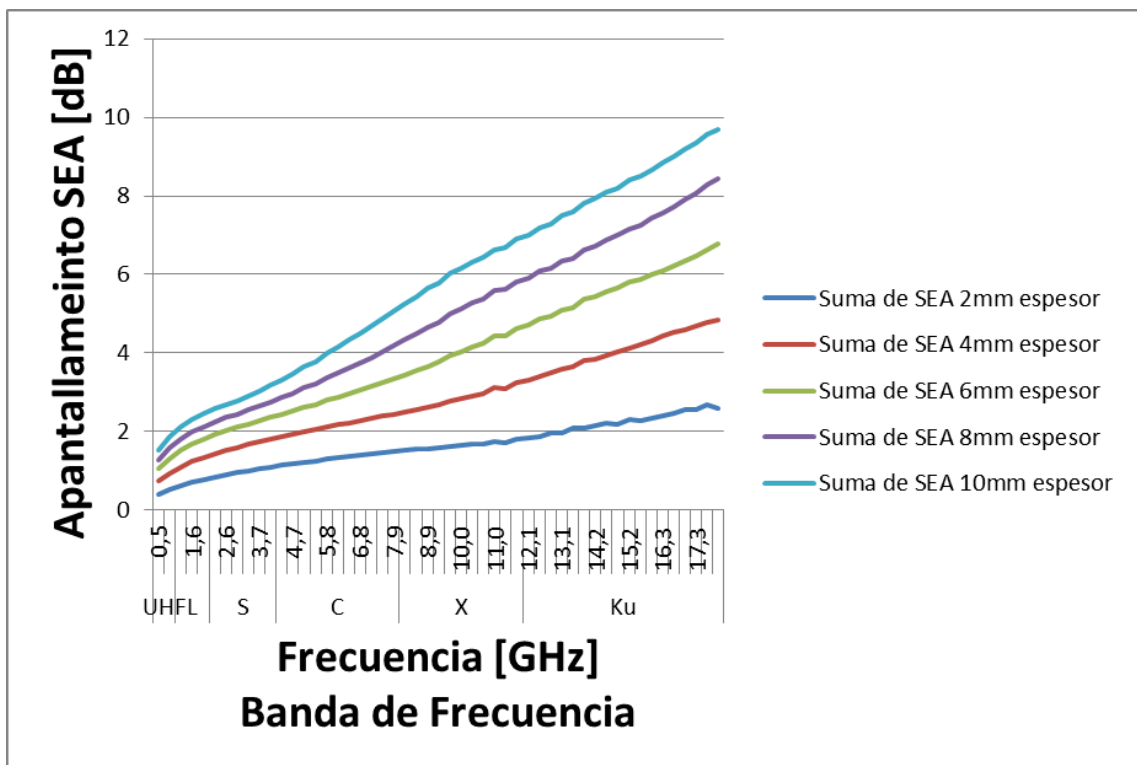


Figura 36 Resultados (SEA) para la muestra N°2, espesores de 2-10mm

En la (Figura 36) se contemplan los buenos resultados de la Muestra N°2, en la cual se observa que llegamos hasta prácticamente un SEA o apantallamiento electromagnético de absorción de 10dB.

En la siguiente Figura (Figura 37) se reflejan los resultados del SER, o apantallamiento por reflexión de la Muestra N°2.

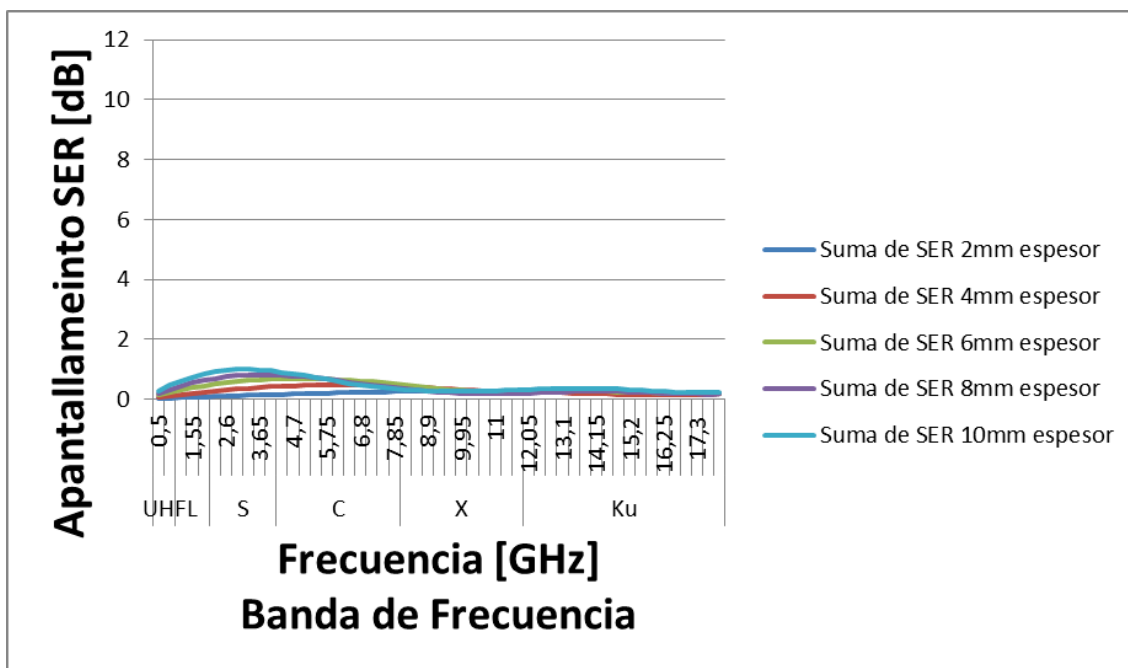


Figura 37 Resultados (SER) para la muestra N°2, espesores de 2-10 mm.

Se sigue en la línea buscada en la investigación, en la que consigue que el apantallamiento electromagnético debido a la reflexión sea prácticamente nulo, manteniendo las mismas características que presentaba la Muestra N°1.

El último punto estudiado en la Muestra N°2 es la conductividad eléctrica (Figura 38).

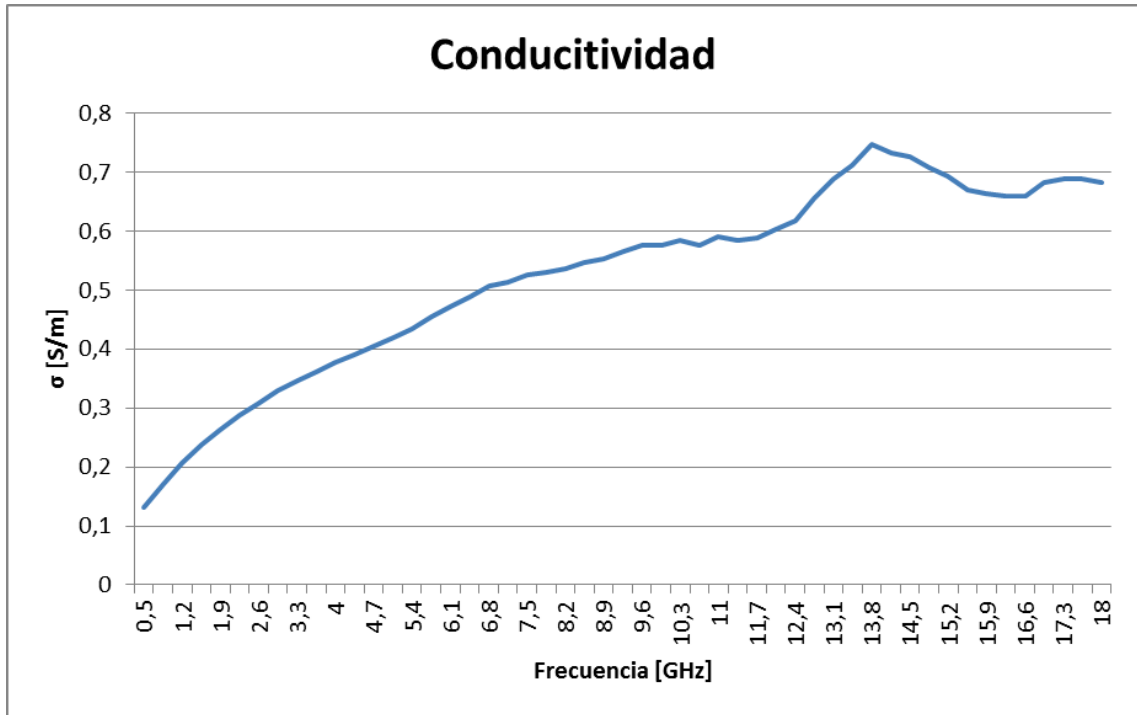


Figura 38 Conductividad eléctrica Muestra N°2, en función de la frecuencia.

Es fácil observar que la conductividad tiende a ser menor a bajas frecuencias y aumenta con las frecuencias altas. Esto puede ser explicado si se entiende que en la dispersión de CNTs del fieltro, estos no están en contacto unos con otros. Y cuando la frecuencia alcanza un valor suficiente el sistema entra en “Corto circuito” lo que origina la alta conductividad.

6.4 Comentarios Muestra N°2

Como se puede ver en la Muestra N°2, se consiguió un apantallamiento SEA de 10dB. Este valor ya sería válido para aplicaciones comerciales, cumpliendo los objetivos del proyecto.

Se observa en la (Figura 39) que prácticamente todo el apantallamiento que se produce es debido a la absorción, resultado buscado en este estudio que confirma los resultados teóricos que se suponían en la (Ecuación 3) por la cual el apantallamiento debido a la absorción es directamente proporcional al espesor del material.

Se puede asumir que el material obtenido en la Muestra N°2, como resultado de la matriz de fieltro de lana, más los CNTs oxidados, son un material con unas propiedades de apantallamiento electromagnético significantes para un uso comercial.

La mejor banda de frecuencia para el trabajo del material sería la banda Ku, con el rango mostrado en la (Figura 25). Es un material apto para aplicaciones militares de altas frecuencias.

El material mantiene todas las propiedades físicas más destacadas para dichas aplicaciones militares, como son la flexibilidad, la resistencia, amplio rango de temperaturas y la baja densidad.

En la (Figura 39) se muestra el apantallamiento específico del material el SEE (apantallamiento electromagnético / densidad).

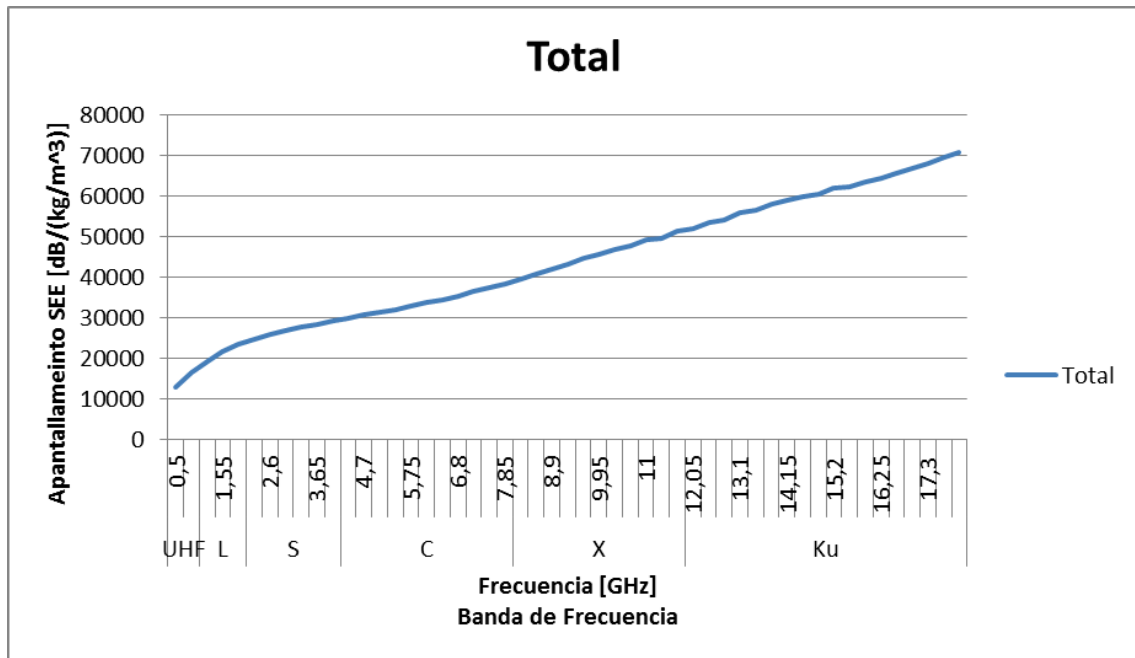


Figura 39 SEE; Apantallamiento específico [dB/densidad del fieltro]

Capítulo 7

Presupuesto y conclusiones del proyecto

7.1 Desglose del presupuesto.

El coste final del proyecto se puede dividir en materiales, ingeniería y alquiler de los equipos de laboratorio. Al ser un proyecto de investigación, es muy difícil estimar el coste. Se ha hecho una estimación del precio/hora, con una media de equipos de altas prestaciones como han sido el SEM y el analizador de redes, junto a otros de menor coste como son las cámaras de temperatura, basculas de precisión... para estimar un precio orientativo de lo que ha supuesto el desarrollo del proyecto.

De esta forma se ha elaborado la siguiente tabla que resume el presupuesto por elementos:

Descripción	Cantidad	Precio	Importe (€)
CNTs	1 g	250 €/g	250 €
CNTs Oxidados	1 g	500 €/g	500 €
Filtro	1 m ²	1,5€7m ²	1,5 €
Tensoactivo	100 ml	20 €/100ml	20€
H2O Destilada	1000 ml	0,80 €/l	0.80 €
Alquiler material de laboratorio	80 h	50 €/hora	4000 €
Horas Ingeniería	50 h	20 €/hora	1000 €

Tabla 6 Desglose del presupuesto del proyecto.

El presupuesto total asciende a la cantidad de **5.772,3 €**.

7.2 Conclusiones del proyecto.

Se ha cumplido el objetivo del proyecto de conseguir un material RAM con unos valores de apantallamiento suficientes para las aplicaciones comerciales, manteniendo unas propiedades físicas requeridas para este tipo de aplicaciones de blindaje electromagnético.

Se ha demostrado la poca utilidad de un tensoactivo en la adhesión de CNTs a un fieltro para esta aplicación en concreto, debido al efecto dielectro que produce este entre los CNTs.

Con la oxidación de los CNTs mediante agua oxigenada y rayos UV, se consiguió solucionar el problema de la adhesión de los CNTs al fieltro, y así obtener un material óptimo para aplicaciones de absorción electromagnética. Otro punto a destacar del material que se ha desarrollado, es la proporcionalidad del efecto de absorción de radiaciones en función del espesor del material. Esta propiedad es fundamental para dimensionar el material a los requisitos óptimos de la aplicación donde vaya a ser implementado.

El material obtenido tiene un apantallamiento específico muy elevado, por lo que está orientado a aplicaciones donde el peso es un factor crítico. Como pueden ser equipos embarcados en aeronaves o materiales militares.

Ahora bien, estos resultados deben ser comprobados empíricamente en una aplicación real, para dimensionar las pérdidas debidas a las uniones del material, los pliegues y otros posibles efectos derivados de la geometría.

Glosario

RAM	<i>Radar absorption material</i>
EMI	<i>Electromagnetic Interference</i>
CNTs	<i>Carbone Nanotubes</i>
SE	<i>Electromagenetic Shielding</i>
SEA	<i>Electromagnetic shielding by absortion</i>
SER	<i>Electromagnetic Shielding by reflection</i>
MWNT	<i>Multi-walled nanotube</i>
SWNT	<i>Single-walled nanotube</i>
RCS	<i>Sección transversal radar</i>
SEM	<i>scanning electron microscopy</i>

Referencias

[1] H.-S Philip Wong and Deji Akinwande. *Carbon Nanotube and Graphene Device Physics*. Cambridge. (2011) 3 – 18.

[2] L.V. Radushkevich and V. M. Lukyanovich. *O structure ugleroda, obrazujucegosja pri termiceskom razlozenii omisa ugleroda ni zeleznom kontakte* (On the structure of carbon formed by the thermal decomposition of carbon monoxide to the contact with iron). *Zh. Fis. Khim.* (Russ. J. Phys. Chem.), 26 (1952) 88–95.

[3] W. R. Davis, R.J. Slawson and G- R- Rigby. *An inusual form of carbon*. *Nature*. 171 (1953) 756.

[4] L. J. E. Hofer, E. Sterling and J. T. McCartney. *Structure of de carbon deposited from carbon monoxide on iron, cobalto and nickel*. *Phys.* 59 (1955) 1153 – 5.

[5] R. Bacon. *Growth, structure and properties of graphite whiskers*. *J. Appl. Phys.* 31 (1960) 283 – 90.

[6] A. Oberlin, M. Endo and T. Koyama. *Filamentous growth of carbon through benzene decomposition* *J. Cryst. Growth*. 32 (1976) 335 – 49.

[7] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. R. Smalley. *C60 : Buckminsterfullerence*. *Nature*. 318 (1985) 162 – 3.

[8] D. Koruga, S. Hameroff, J. Withers, R. Loutfy, M. Sundareshan. *Fullerence C60 History, Physics, Nanobiology, Nanotechnology*. North-Holland. (1993). Chapter 1.

[9] S. Iijima and H. Ichihashi. *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*. *Nature* 363 (1993)

[10] Fernando Quispe Alcca. *Estructura y Síntesis de Nanotubos de Carbono*, Tesis digitales UNMSM. (2005). Capítulo 4.

[11] A. K. Geim and K. S. Novoselov. *The Rise of Graphene*. Manchester Centre for Mesoscience and Nanotechnology. (2008)

[12] NobelPrice.org

[13] V. Shanov, Yeo-Heung Yun and M. J. Schulz. *Synthesis and characterization of carbon nanotubes materials. Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy.* (2006), 377 – 390

[14] Mauricio Terrones. *Science and technology of the twenty-first Century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes. Annual Reviews.* (2003), 429 – 444

[15] *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition – Technology and Equipment.*
www.crystec.com

[16] Pedro Atienzar Corvillo. *Síntesis, Propiedades fotofísicas y Aplicaciones de nanotubos de carbono de pared única funcionalizados. Instituto de tecnología química, departamento de química.* (2007), 1-50

[17] M. Terrones, A. G. Souza-Gilho, A. M. Rao. *Doped Carbon Nanotubes: Synthesis, Characterization and Applications In Carbon Nanotubes. Topics of Applied Physics 111* (2008) 531 - 566

[18] Wei Chen. *Doped Nanomaterials and Nanodevices. University of Oslo, PO Box.* (2007). Chapter called Doping of CNTs

[19] FEI Company. *Introduction to Electron Microscopy. FEI Company.* (2012)

[20] McMullan. *Scanning electron microscopy 1928 – 1856. Scanning.* (2006)

[21] A. Méndez-Vilas and J. Díaz. *Scanning Electron Microscopy and Transmission Electron Microscopy of Mollicutes: Challenges and Opportunities. FORMATEX.* (2007)

[22] M. C. Reséndiz González y J. Castrellón-Urbe. *Microscopio de Fuerza Atómica. Universidad Autónoma del Estado de Morelos.* (2005)

[23] D. J. Gardiner. *Practical Raman spectroscopy. Springer – Verlag.* (1989)

[24] Clifton A. Clarke and William E. Larsen. *Aircraft Electromagnetic Compatibility. National Technical Information Service.* (1987)

[25] Charles P. Jr. Poole and Frank J. Owens. *Introducción a la nanotecnología. Reverte.* (2007). 113-47.

[26] Al-Saleh MH, Sundararaj U, *Electromagnetic interference shielding mechanisms of CNT/polymer composites, Carbon* 2009;47(**) :1738–1746.

[27] *S-Parameter Design; Application Note AN 154; Agilent Technologies; p 14.*

[28] Emerson & Cuming Microwave Products, Inc. *Tech notes. Theory and application of RF/MICROWAVE absorbers.p 1*